Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R.,

ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

Otdel. Khim. Nauk

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

No. 3

МАРТ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1959

Адрес редакции: Москва, Ленинский проспект, 47, Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР

Технический редактор *Т. А. Михайлова*

Т-03050 Подписано к печати 12/III-1959 г. Формат бумаги $70 \times 108^1/_{16}$. Бум. л. 6
Печ. л. 16,44 + 2 вкл. Уч.-изд. л. 18,9 Тираж. 3225 экз. Заказ 1323

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 3

М. М. ПИРЮТКО

О РАСТВОРИМОСТИ КРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ

В предыдущей работе [1] нами приводились данные растворимости кремневой кислоты в чистой воде. Настоящая статья излагает результаты изучения растворимости кремневой кислоты в растворах солей, дополнительные данные растворимости кремневой кислоты в чистой воде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Равновесие между кремневой кислотой в растворе и обезвоженным гелем

Ранее нами приводились результаты опытов внесения твердой фазы— геля кремневой кислоты — в пересыщенные растворы в различной степени полимеризованной кремневой кислоты. Было отмечено, что внесение твердой фазы способствует исчезновению «неколориметрируемой формы» кремневой кислоты из раствора и установлению равновесия между твердой фазой и «колориметрируемой формой». Кроме того, было установлено, что после отделения твердой фазы от горячего насыщенного раствора кремневой кислоты постепенно устанавливается равновесие между простейшей колориметрируемой формой и более сложной — неколориметрируемой. Это состояние в отсутствие твердой фазы достаточно устойчиво. В связи с этими результатами возник вопрос, как изменит равновесие внесение в насыщенный при повышенной температуре раствор кремневой кислоты твердой фазы, представляющей собой не исходный гель кремневой кислоты, а более устойчивые формы. Были взяты: 1) гель, прокаленный при 1120° в течение 1 часа; 2) гель, прокаленный при той же температуре в течение 4 час.; 3) кристаллический кварц и 4) плавленый кварц. Выбор твердой фазы был обусловлен тем, что после прокаливания при 1120°, как было ранее нами показано, резко падает скорость растворения кремневой кислоты: через два года концентрация кремневой кислоты в растворе составляла только $1,2 \cdot 10^{-5}$ *г/мл* SiO_2 при комнатной температуре, т. е. примерно одну десятую часть ее равновесной концентрации.

Опыты производились следующим образом. Гидролизом четыреххлористого кремния был получен гель «б». Нагреванием дистиллированной воды с гелем «б» получали растворы кремневой кислоты; эти растворы отделяли от геля и в них вносилась твердая фаза — гель, подвергшийся той или иной предварительной обработке, или кварц. Периодически отбирались пробы и в них производилось определение общего содержания и содержания колориметрируемой формы кремневой кислоты. Результаты опытов приведены в табл. 1.

Как показывают эти результаты, прокаливание геля при 1120° в течение 1 часа, хотя и замедляет скорость перехода растворенной кремневой кислоты в твердую фазу по сравнению с исходным гелем, но не дает возможности образования неколориметрируемой формы кремневой кислоты. Содержание кремневой кислоты в растворе постепенно падает, приближаясь к равновесному. Введение в пересыщенный раствор кремневой кислоты геля, прокаленного при 1120° в течение 4 час., равно как и кристаллического и плавленого кварца, не сказывается на поведении кремневой кислоты в растворе: колориметрируемая форма кремневой кислоты

Таблица 1

Изменение концентрации кремневой кислоты в растворе при внесении в него твердой фазы

Продолжительность опыта в часах	Концентрация кремневой кислоты в растворе в *г/мл* $SiO_2 \cdot 10^{-5}$							
	гель «б» 1120°, 1 час		гель «б» 1120°, 4 час.		кварц крист.		кварц плавл.	
	общая	колор.	общая	колор.	общая	колор.	общая	колор.
0	34,2	34,5	27,0	26,8	40,5	39,0	39,0	40,5
22	—	—	25,8	25,8	38,0	28,2	36,2	27,2
69	27,0	28,0	28,5	27,0	36,2	20,2	37,0	19,8
92	25,8	25,8	—	—	—	—	—	—
165	24,5	24,8	—	—	35,2	14,8	36,8	14,2
258	—	—	—	—	36,2	14,5	36,8	14,2
309	20,8	20,5	—	—	—	—	—	—
453	—	—	26,5	15,2	—	—	—	—
646	16,8	17,0	—	—	35,8	12,0	—	12,2
886	—	—	—	—	35,8	11,2	36,8	12,0
1149	—	13,5	—	—	—	—	—	—
1269	—	—	28,5	14,5	—	—	—	—
1702	—	—	—	—	—	11,5	37,2	10,8
2133	—	—	28,5	12,5	—	—	—	—
2781	13,2	13,0	—	—	—	—	—	—
3382	—	—	—	—	36,8	11,5	—	—

в растворе при стоянии постепенно переходит в неколориметрируемую форму и далее наступает равновесие между ними.

Изложенные результаты позволяют сделать заключение, что при переходе простейших молекул кремневой кислоты из раствора в осадок важную роль играет наличие ее гидратированной или легко гидратирующейся формы. Присутствие же обезвоженной кристаллической или аморфной модификации кремнезема не сказывается на поведении кремневой кислоты в растворе. При наличии в пересыщенном растворе кремневой кислоты гидратированного или легко гидратирующегося геля простые молекулы кремневой кислоты легче взаимодействуют со сложными гидратированными молекулами осадка, нежели друг с другом. Поэтому в растворе не появляется неколориметрируемой формы кремневой кислоты: присутствует только гель и «колориметрируемая» кремневая кислота. При наличии же в растворе обезвоженной, трудно гидратирующейся кристаллической или аморфной модификации кремнезема столкновение простейшей молекулы кремневой кислоты с осадком не ведет к конденсации молекулы из-за отсутствия гидратированных молекул. Здесь мы имеем дело с полимеризацией, возникающей в результате столкновения простейших молекул; в растворе появляется неколориметрируемая форма кремневой кислоты, как и в случае отсутствия осадка.

Растворимость кремневой кислоты в растворах угольной кислоты и различных солей

Вопрос о влиянии присутствия солей на растворимость кремневой кислоты в воде в литературе освещен недостаточно. Зееман [2] приводит данные об уменьшении растворимости кремневой кислоты с увеличением концентрации хлористого натрия в растворе. Опыты производились в течение 24 час. Состояние равновесия, вероятно, не достигалось. Ленер и Труг [3], напротив, говорят о растворяющем влиянии хлористого натрия. Следует отметить, что растворы Ленера и Труга были далеки от состояния равновесия, так как авторы определяли концентрацию кремневой кислоты в промывных водах.

Таблица 2

Растворимость кремневой кислоты в солевых растворах при 25,8°

Состав раствора	Концентрация кремневой кислоты в *г/мл* $SiO_2 \cdot 10^{-5}$		Состав раствора	Концентрация кремневой кислоты в *г/мл* $SiO_2 \cdot 10^{-5}$	
	общая	колориметрируемая		общая	колориметрируемая
H_2O	12,4	12,4	0,18 *N* $CaCl_2$	10,0	10,2
$H_2O + CO_2$	12,0	11,8	1,0 *N* $CaCl_2$	7,3	7,2
$Ca(HCO_3)_2 + CO_2$	11,0	10,9	2,0 *N* $CaCl_2$	5,1	5,0
$Mg(HCO_3)_2 + CO_2$	10,8	10,9	0,014 *N* Na_2SO_4	10,7	10,8
0,017 *N* NaCl	11,9	11,8	0,14 *N* Na_2SO_4	10,6	10,7
0,17 *N* NaCl	9,6	9.5	2,0 *N* Na_2SO_4	10,5	10,5
1,0 *N* NaCl	8,0	8,0	0,016 *N* $MgSO_4$	10,9	10,9
2,0 *N* NaCl	7,0	7,1	2,0 *N* $MgSO_4$	8,0	8,0
0,02 *N* $MgCl_2$	11,1	11,0	1,0 *N* $NaNO_3$	8,2	8,1
0,2 *N* $MgCl_2$	9,6	9,6	2,0 *N* $NaNO_3$	7,1	7,1
1,0 *N* $MgCl_2$	6,2	6,0	Раствор солей сложного состава *	10,8	10,8
2,0 *N* $MgCl_2$	5,1	5,1			
0,018 *N* $CaCl_2$	10,5	10,4			

* Раствор содержал по 0,2 *г* в 200 *мл* следующих солей: NaCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, Na_2SO_4 и $MgSO_4$.

В последующие годы исследовалось преимущественно влияние присутствия солей на растворение различных минералов, содержащих кремнекислоту [4,5], или влияние различных органических кислот и физиологических растворов [6—8] на растворимость кремневой кислоты. Однако ни в одном случае авторами не было указано на достижение в опытах состояния равновесия.

Наши опыты проводились с гелем «б» при 25,8 и 97°. При исследовании растворимости кремневой кислоты в воде, содержащей свободную углекислоту, ток углекислого газа пропускался через изучаемый раствор ежедневно при перемешивании в течение 8 час. Используемые растворы бикарбонатов магния и кальция готовились внесением соответствующего карбоната в колбу с водой, которая далее насыщалась углекислым газом в течение 3 час. После прекращения тока газа колба закрывалась резиновой пробкой и оставлялась на ночь. На следующие сутки углекислый газ пропускался еще в течение 30 мин., раствор быстро отфильтровывался и переводился в стакан, содержащий навеску кремневой кислоты. Растворы других солей соответствующей концентрации готовились растворением навески соли марки х. ч. или ч. д. а.

Определение содержания колориметрируемой кремневой кислоты и общего ее содержания производилось по ранее описанному методу [1]. В тех случаях, когда в растворе присутствовали соли, могущие дать осадки при добавлении соды, определение суммарного содержания кремневой кислоты проводилось разбавлением раствора до концентрации меньшей, чем ее растворимость, и нагреванием на кипящей водяной бане в течение 30 мин. Опыты показали, что таким образом можно определить всю находящуюся в растворе кремневую кислоту, если раствор не содержит минеральной кислоты.

Результаты определения растворимости кремневой кислоты в воде, содержащей углекислоту, и в растворах различных солей при температуре 25,8° приведены в табл. 2. Эти данные были получены через более или менее длительный срок воздействия соответствующего солевого раствора на гель кремневой кислоты. Несмотря на то, что растворимость кремневой кислоты в воде, содержащей углекислоту, практически такая же, как в чистой воде, достигается эта величина по истечении гораздо большего срока. Если состояние равновесия в воде достигалось за 5—

8 дней, то в воде, содержащей углекислоту, оно наступало через 20—25 дней. Вероятно, это следует объяснить более низкой величиной pH раствора (~5). Это обстоятельство находится в согласии с работой Занько и Сердюковой [9], которые показали, что скорость растворения кремневой кислоты зависит от величины pH раствора.

Присутствие в растворе двууглекислых солей магния и кальция несколько понижает равновесную концентрацию кремневой кислоты, равновесие же достигается скорее, нежели в чистой воде, что объясняется более высоким pH раствора (~8). Хлористые соли уменьшают растворимость кремневой кислоты в воде тем сильнее, чем выше концентрация соли. Влияет также и природа катиона, если анион один и тот же. Для хлористых солей двухзарядные катионы (магний и кальций) сильнее уменьшают растворимость кремневой кислоты, чем ионы натрия. Сернокислые соли оказывают гораздо меньшее влияние на растворимость кремневой кислоты, нежели хлористые. Так, сернокислый натрий, хотя и несколько уменьшает растворимость кремневой кислоты, но это влияние не увеличивается с ростом его концентрации. Влияние сернокислого магния заметно, но оно, очевидно, обусловлено в большей степени катионом соли, а не анионом. Азотнокислый натрий влияет на растворимость кремневой кислоты подобно хлористому натрию.

Следует отметить, что во всех растворах за исключением раствора, содержащего свободную углекислоту, имело место временное пересыщение раствора кремневой кислотой. На кривой растворимости концентрация кремневой кислоты — время это выражалось в виде максимума. Так, в случае 1,0 N раствора хлористого натрия концентрация кремневой кислоты в момент пересыщения была на 40% выше ее равновесной концентрации, а в случае 0,1 N раствора хлористого магния — на 60%. Поскольку величина концентрации кремневой кислоты в момент пересыщения может быть различной, завися главным образом от количества растворителя, физического состояния геля и других условий опыта, то мы здесь не приводим полученных нами концентраций кремневой кислоты в момент пересыщения. Важно только отметить, что временное пересыщение может иметь место и притом существовать в течение довольно длительного времени. Если не учесть это обстоятельство, то при некоторых условиях опыта может создаться впечатление, что растворимость кремневой кислоты в солевых растворах выше, чем в воде.

Результаты определения растворимости кремневой кислоты в солевых растворах при температуре 97° приведены в табл. 3.

При 97° равновесное состояние достигается через 1 час у солевых растворов и через 2 часа в воде. Во всех случаях при определении растворимости кремневой кислоты как при температуре 25,8°, так и при 97° в растворе находилась только колориметрируемая форма кремневой кислоты. Если такой насыщенный раствор кремневой кислоты отделить от твердой фазы и далее хранить его при более низкой температуре, то в присутствии солей не удается получить устойчивого раствора кремневой кислоты неколориметрируемой формы. Через более или менее длительный срок, в зависимости от природы соли и ее концентрации, кремневая кислота коагулирует, и в растворе устанавливается равновесие между гелем и колориметрируемой формой кремневой кислоты. Установлено, что наиболее эффективны в смысле ускорения коагуляции хлористые соли: сернокислые соли ускоряют коагуляцию в меньшей степени.

Поскольку было найдено, что в первую очередь на величину растворимости кремневой кислоты влияет анион соли, то интересно было определить, каково же будет влияние аниона на процесс деполимеризации кремневой кислоты при разбавлении. С этой целью раствор кремневой кислоты, хранившийся в отсутствие твердой фазы 55 дней и имевший общую концентрацию кремневой кислоты $36 \cdot 10^{-5}$ *г/мл* SiO_2 (из них колориметрируемой формы $13{,}3 \cdot 10^{-5}$ *г/мл* SiO_2), был разбавлен в четыре раза,

Таблица 3

Растворимость кремневой кислоты в солевых растворах при 97°

Состав раствора	Концентрация кремневой кислоты в *г/мл* $SiO_2 \cdot 10^{-5}$		Состав раствора	Концентрация кремневой кислоты в *г/мл* $SiO_2 \cdot 10^{-5}$	
	общая	колориметрируемая		общая	колориметрируемая
H_2O	41,6	41,6			
0,017 *N* NaCl	40,1	40,1	1,0 *N* $CaCl_2$	28,7	28,4
0,17 *N* NaCl	38,4	38,3	2,0 *N* $CaCl_2$	23,8	24,1
1,0 *N* NaCl	33,8	33,5	1,0 *N* Na_2SO_4	38,1	38,2
2,0 *N* NaCl	27,0	27,4	2,0 *N* Na_2SO_4	37,8	37,4
0,21 *N* $MgCl_2$	38,3	38,3	1,0 *N* $MgSO_4$	37,6	37,5
1,0 *N* $MgCl_2$	33,3	33,6	2,0 *N* $MgSO_4$	33,8	33,7
2,0 *N* $MgCl_2$	24,6	24,3	1,0 *N* $NaNO_3$	30,4	30,4
0,18 *N* $CaCl_2$	37,2	37,6	Раствор сложного состава *	39,6	39,4

* Раствор содержал по 0,2 *г* в 200 *мл* следующих солей: NaCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, Na_2SO_4 и $MgSO_4$.

т. е. до концентрации ниже ее растворимости при комнатной температуре. Разбавление производилось водой и растворами хлористого, азотнокислого и сернокислого натрия с таким расчетом, чтобы конечная концентрация той или иной соли в растворе отвечала 0,2 *N*. Общая концентрация кремневой кислоты во всех исходных растворах после разбавления составляла $9 \cdot 10^{-5}$ *г/мл* SiO_2. Периодически производился отбор проб и определялось содержание колориметрируемой формы кремневой кислоты (табл. 4).

Таблица 4

Деполимеризация кремневой кислоты при разбавлении раствора до концентрации ниже ее растворимости

Продолжительность опыта в часах	Концентрация кремневой кислоты в колориметрируемой форме в *г/мл* $SiO_2 \cdot 10^{-5}$			
	вода	0,2 *N* NaCl	0,2 *N* $NaNO_3$	0,2 *N* Na_2SO_4
0	4,0	3,3	3,3	3,8
48	—	3,8	4,0	4,0
384	5,0	6,0	5,5	5,0
737	—	8,0	—	—
940	6,5	—	—	—
1031	—	9,0	—	—
1680	7,5	9,5	8,8	7,0
2668	7,8	9,0	8,8	7,5

Как видно из табл. 4, присутствие в растворе хлористого или азотнокислого натрия ускоряет деполимеризацию кремневой кислоты, присутствие же сернокислого натрия никак не сказывается на скорости деполимеризации кремневой кислоты. Таким образом, хлористые и азотнокислые соли, с одной стороны, уменьшают растворимость кремневой кислоты в растворе, а с другой стороны, ускоряют деполимеризацию кремневой кислоты при разбавлении. Чтобы объяснить это явление, естественно допустить возможность существования каких-то промежуточных соединений между ионами соли и кремневой кислотой.

В литературе не описаны соединения кремневой кислоты с солями; но есть предположение о соединениях кремневой кислоты с соляной кислотой. Так, Садек [10] пришел к выводу о возможности существования комплексного соединения между кремневой и соляной кислотами неизвестного состава. Автор определял концентрацию ионов хлора в раство-

ре метасиликата натрия, нейтрализованного избыточным количеством соляной кислоты, и нашел, что количество ионов хлора было меньше введенного. Следует отметить, что кремневая кислота в исследуемом Садеком растворе находилась в простейшей форме, так как почти полностью (94%) проходила через ультрафильтр. По расчетам Садека в предположенном соединении на одну молекулу SiO_2 приходится одна молекула соляной кислоты.

Мы проводили свои опыты с растворами нейтральных солей и это дает основание предполагать, что в наших условиях соединение может образоваться между кремневой кислотой и солью или анионами соляной и азотной кислот. Возможно, что и в опытых Садека в соединение входила не соляная кислота, а входил или хлористый натрий, полученный в результате нейтрализации метасиликата натрия, или ион хлора. Кажется более вероятным предположение, что соединение образуется между ионом хлора и кремневой кислотой.

Можно представить следующую картину растворения геля кремневой кислоты в присутствии соли. В момент отрыва гидратированного атома кремния от геля по месту разрыва присоединяются ионы соли. При невысокой концентрации соли эти соединения тотчас гидролизуются, и в результате мы имеем те же соединения, что и в чистой воде. Поэтому состояние равновесия не меняется и растворимость кремневой кислоты остается такой же, как и в воде. Опыты подтверждают такое заключение. При наличии в растворе высоких концентраций солей (1 *N* и выше) условия существования продукта присоединения ионов соли к кремневой кислоте более благоприятны. В системе наступает равновесие между гелем и предполагаемым соединением, что приводит к изменению равновесной концентрации кремневой кислоты в растворе. Сернокислые соли, вероятно, образуют соединения с кремневой кислотой, гораздо более неустойчивые, чем солянокислые и азотнокислые соли, если вообще образуют их, и поэтому мало влияют на растворимость кремневой кислоты.

В заключение считаю своим долгом выразить благодарность Ю. В. Морачевскому за предложенную тему и руководство.

ВЫВОДЫ

1. Изучена растворимость кремневой кислоты в растворах солей; показано, что лишь высокие концентрации соли существенно понижают ее.

2. Природа аниона соли влияет на растворимость кремневой кислоты сильнее, чем природа катиона; в наибольшей мере сказываются хлор- и нитрат-ионы; влияние катиона при прочих равных условиях возрастает с повышением его заряда.

3. Внесение в пересыщенный раствор кремневой кислоты порошка кварца или прокаленного кремнезема не вызывает выделения кремневой кислоты из раствора.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
24. VII. 1957 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. В. Морачевский и М. М. Пирютко, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 894.
2. F. Seeman, Z. analyt. Chem. 44, 343 (1905).
3. V. Lenher, E. Truog, J. Amer. Chem. Soc. 38, 1050 (1916).
4. J. W. Gruner, Econ. Geol. 17, 407 (1922).
5. T. S. Lovering, Econ. Geol. 18, 523 (1923).
6. L. D. Scheel, P. D. E. Fleisher, B. S. a F. W. Klemperer, Arch. Industr. Hyg. and Ocuppat. Med. 8, 564 (1953).
7. D. W. Clelland, W. M. Cumming, P. D. Pitchie, J. Appl. Chem. 2, 37 (1952).
8. R. Scwarz, E. Baronetzky, Angew. Chemie, № 17—18, 573 (1956).
9. А. А. Занько и О. К. Сердюкова, Докл. Львовского. политехнического ин-та, I, вып. 1, 96 (1955).
10. H. Sadek, J. Indian Chem. Soc. 29, 507 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 3

Е. М. ТЕРЕНТЬЕВА и *Л. М. РОЗЕНБЕРГ*

НОВАЯ КАЧЕСТВЕННАЯ РЕАКЦИЯ НА УГЛЕВОДОРОДЫ С ТРЕТИЧНЫМ УГЛЕРОДНЫМ АТОМОМ

Нефтяные парафиновые углеводороды нормального строения являются одним из наиболее значительных источников сырья для органического синтеза. Получение из них большого числа химически ценных продуктов во многом зависит от чистоты исходных углеводородов. Существующие методы выделения парафиновых углеводородов из нефтяных фракций (кристаллизация, образование комплексов с мочевиной и др.) не являются селективными в отношении метановых углеводородов нормального строения, в связи с чем нефтяные парафины всегда содержат значительную примесь других углеводородов. Близкое сходство физических и химических свойств парафиновых углеводородов нормального и разветвленного строения препятствует разработке химических методов раздельного определения их в смеси. Большинство химических методов определения изопарафинов, описанных в литературе, основано на повышенной реакционной способности водорода у третичного углеродного атома.

Из небольшого числа реагентов, применяемых для определения углеводородов изостроения, наибольшее внимание уделено пятихлористой сурьме [1—4]. Шааршмидт [1], изучавший действие пятихлористой сурьмы на насыщенные углеводороды, установил, что н. парафиновые, нафтеновые углеводороды без боковых цепей и разветвленные углеводороды с четвертичным углеводородным атомом хлорируются при комнатной температуре очень медленно; скорость их хлорирования заметно возрастает лишь при температуре выше 60°. Напротив, изопарафины и нафтены с боковыми цепями, т. е. соединения, обладающие подвижным водородом у третичного углеродного атома, хлорируются $SbCl_5$ уже при комнатной температуре и даже при 0° с большой скоростью. Шааршмидтом было отмечено, что при совместном хлорировании разветвленных и неразветвленных углеводородов происходит индуцированное хлорирование последних, что препятствует количественному определению изосоединений. Молдавский и Лифшиц [2], Ляйте [3] сделали попытку улучшить метод Шааршмидта, однако полностью устранить его недостатки им не удалось.

Реакция нитрования предельных углеводородов азотной кислотой [5] также была широко использована при изучении строения нефтяных углеводородов [6], но этому методу, помимо его экспериментальной сложности, также присущи многие недостатки, свойственные методу с пятихлористой сурьмой. Для определения углеводородов изостроения применялись хлорсульфоновая кислота [7] и этиловый эфир хлорсульфоновой кислоты в присутствии $AlBr_3$ [8], но положительные результаты авторами не были получены.

Изучение изотопного обмена у насыщенных углеводородов нормального и изостроения показало, что нормальные парафины крайне инертны к реакциям изотопного обмена водорода [9—13]; они или вовсе не обменивают водорода с дейтеросерной кислотой, или обменивают чрезвычайно

медленно. В противоположность углеводородам с прямой цепью парафиновые углеводороды, содержащие третичный атом углерода, легко обменивают свой водород с серной кислотой, содержащей дейтерий или тритий, но скорость обмена уменьшается с ростом числа углеродных атомов в цепи. Как отмечено рядом авторов [14—16], карбамидный метод, широко применяемый в последние годы для выделения углеводородов нормального строения, не является селективным.

Приведенный краткий обзор основных химических методов определения разветвленных парафинов показывает их малую пригодность при работе с углеводородными смесями. Из физических методов, применяемых для анализа парафиновых углеводородов, следует отметить инфракрасную спектроскопию, которая пока еще мало доступна для массового анализа. Отсутствие в настоящее время быстрого и надежного метода раздельного определения парафиновых углеводородов нормального и изостроения тормозит углубленное исследование предельной части нефтяных фракций.

Предлагаемая нами качественная реакция с $FeCl_3$ на углеводороды с третичным углеродным атомом позволяет контролировать наличие последних в качестве примесей к парафиновым углеводородам нормального строения. Можно предположить, что реакция хлорного железа с углеводородами, содержащими третичный углеродный атом, протекает аналогично реакции $FeCl_3$ с ароматическими соединениями, описанной в литературе [17]. Процесс хлорирования подобных углеводородов сопровождается переходом трехвалентного железа в двухвалентное. Этот переход обнаруживается по образованию зеленовато-синего кольца турнбулевой сини на границе раздела слоев углеводорода и водного раствора при прибавлении водного раствора феррицианида калия

$$R-CH(CH_3)_2-R_1 + FeCl_3 = FeCl_2 + R-CCl(CH_3)_2-R_1 + HCl, \qquad (1)$$

$$2K_3Fe(CN)_6 + 3FeCl_2 = 6KCl + Fe_3[Fe(CN)_6]_2. \qquad (2)$$

Правильность предполагаемого механизма реакции хлорирования разветвленных парафинов $FeCl_3$ была подтверждена опытом по хлорированию 2-метилгептана при комнатной температуре, с последующим разложением образовавшегося галоидопроизводного металлическим натрием и переводом хлора в хлор-ион.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реактивов применялись 0,01 *М* водные растворы хлорного железа $FeCl_3$ и феррицианида калия $K_3Fe(CN)_6$, подкисленные 0,1 *N* соляной кислотой с отношением (3 : 1).

В пробирку, содержащую 0,2—0,5 *мл* углеводорода, вносили 1—2 *мл* свежеприготовленного 0,01 *М* раствора хлорного железа и встряхивали 10—15 мин., затем прибавляли 1—2 *мл* 0,01 *М* раствора феррицианида калия, подкисленного соляной кислотой. Пробирку встряхивали в течение 20—30 мин. и оставляли стоять для расслоения образовавшейся при встряхивании эмульсии. Через 10—15 мин. эмульсия расслаивалась и при наличии в смеси углеводородов с третичным углеродным атомом на границе раздела водного и углеводородного слоев появляется зеленовато-голубое кольцо турнбулевой сини. Результаты опытов по применению описанной качественной реакции к индивидуальным парафинам, их смесям и парафиновым углеводородам, выделенным из керосиновой фракции ромашкинской нефти, приводятся в табл. 1, 2, 3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Приведенные результаты показывают, что парафиновые углеводороды нормального строения с хлорным железом не реагируют. В тех же усло-

Таблица 1

Качественная реакция индивидуальных углеводородов с $FeCl_3$

№ по пор.	Наименование углеводорода	Чистота углеводорода	Реакция образования турнбулевой сини	№ по пор.	Наименование углеводорода	Чистота углеводорода	Реакция образования турнбулевой сини
1	н. Гексан		—	13	н. Тексатриаконтан		—
2	н. Гептан		—	14	2-Метилоктан		+
3	н. Октан		—	15	3-Этилгептан		+
4	н. Декан		—	16	2-Метилнонадекан		+
5	н. Додекан		—	17	3-Этилэйкозан		+
6	н. Тетрадекан		—	18	Изооктан (2,2,4-триметилпентан)		—
7	н. Октадекан *		—	19	2-Метилгептан		+
8	н. Эйкозан	99,14 **	—	20	2,2-Диметилгексан		—
9	н. Докозан	—	—	21	Циклогексан		—
10	н. Триаконтан	98,88	—	22	Метилциклогексан		+
11	н. Дотриаконтан	99,78	—	23	Октадецилциклогексан		+
12	н. Тетратриаконтан	98,87	—	24	Циклопентан		—

* Твердые углеводороды, начиная с $C_{18}H_{38}$, растворялись в индивидуальном октане или изооктане.

** Чистота углеводородов определялась на прецизионной установке Н. И. Лапкевичем, за что авторы приносят ему благодарность.

Таблица 2

Качественная реакция искусственных смесей парафинов нормального и разветвленного строения с $FeCl_3$

№ по пор.	Наименование углеводорода	Состав в вес. %	Реакция образования турнбулевой сини	№ по пор.	Наименование углеводорода	Состав в вес. %	Реакция образования турнбулевой сини
1	н. Октан и 2-метилоктан	70 30	+	5	н. Октан и 2-метилоктан	99,0 1,0	+
2	н. Октан и 2-метилоктан	80 20	+	6	н. Эйкозан и 2-метилнонадекан	99,0 1,0	+
3	н. Октан и 2-метилоктан	80 10	+	7	Октадецилциклогексан и 2-метилнонадекан	99,0 1,0	+
4	н. Октан и 2-метилоктан	95,0 5,0	+				

Таблица 3*

Качественная реакция $FeCl_3$ с н. парафиновыми углеводородами, выделенными из керосиновой фракции ромашкинской нефти (методом экстрактивной кристаллизации)

№ по пор.	Наименование углеводорода	Реакция образования турнбулевой сини	№ по пор.	Наименование углеводорода	Реакция образования турнбулевой сини
1	н. Декан	—	4	н. Тридекан	+
2	н. Ундекан	—	5	н. Тетрадекан	+
3	н. Додекан	—	6	н. Пентадекан	+

* Примесь изопарафинов к последним трем углеводородам была также подтверждена спектральным методом.

виях разветвленные углеводороды отдельно или в присутствии парафинов с прямой цепью (табл. 1, 2) ведут к образованию турнбулевой сини в виде характерного зеленовато-голубого кольца. Разветвленные парафиновые углеводороды с заместителем в положении 2, как, например, 2-метилоктан и 2-метилнонадекан, дают окраску быстрее и интенсивнее, чем углеводороды с заместителем в положении 3 (3-этилгептан и 3-этилэйкозан). Углеводороды, имеющие четвертичный атом углеводорода, как, например, 2,2,4-триметилпентан (изооктан), 2,2-диметилгексан, не взаимодействуют с $FeCl_3$, и образования кольца не наблюдается. Это хорошо согласуется с данными, полученными Шааршмидтом [1]. Циклопентан и циклогексан с $FeCl_3$ в описанных условиях не взаимодействуют, в то время как этилциклопентан и метилциклогексан дают характерное кольцо турнбулевой сини. Октадецилциклогексан в аналогичных условиях медленно реагирует с хлорным железом и только спустя сутки появляется слабое кольцо турнбулевой сини. Подобное поведение октадецилциклогексана, вероятно, можно объяснить влиянием длины цепи на подвижность водорода у третичного углеродного атома в нафтеновом кольце.

Для выяснения возможности использования реакции хлорирования хлорным железом для количественного определения соединений с третичным углеродным атомом были поставлены специальные опыты по хлорированию 2-метилгептана. Опыты показали, что реакция протекает на 0,5%, в связи с чем она не может быть применена для разработки количественного метода. Большая чувствительность реакции хлористого железа с феррицианидом калия позволяет обнаруживать присутствие незначительных примесей углеводородов, содержащих третичный углеродный атом, к парафинам нормального строения.

ВЫВОДЫ

Предложена новая качественная реакция с $FeCl_3$ для обнаружения примеси углеводородов с третичным углеродным атомом к углеродам с прямой цепью.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
16.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Schaarschmidt, Z. angew. Chemie 44, 474 (1931); A. Schaarschmidt, Petroleum 28, 12, 1 (1932); A. Schaarschmidt, M. Marder, Brennstoff-Chemie 13, 412 (1932); A. Schaarschmidt, M. Marder, Z. angew. Chemie 46, 151 (1933).
2. Б. Л. Молдавский и С. Е. Лифшиц, Ж. общ. химии 5, 3, 423 (1935).
3. W. Leithe, Analyt. Chem. 23, 493 (1951).
4. I. P. Wibaut, H. Hoog, S. L. Langedijk, I. Overhoff, Recueil trav. chim. 58, 329 (1939).
5. М. И. Коновалов, Нитрующее действие азотной кислоты на углеводороды предельного характера, М., 1893.
6. С. С. Наметкин и С. С. Нифонтова, Ж. прикл. химии 6, 248 (1933).
7. A. F. Shepard, A. L. Henne, Industr. and Engng. Chem. 22, 356 (1930).
8. К. Ван-Нес и Х. Ван-Вестен, Состав масляных фракций нефти и их анализ, ИЛ, М., 1954, стр. 171.
9. В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов, О. Д. Стерлигов и А. Л. Либерман, Докл. АН СССР 85, 1045 (1952).
10. G. S. Gordon, R. L. Burwell, J. Amer. Chem. Soc. 71, 2355 (1949)
11. G. S. Gordon, R. L. Barwell J. Amer. Chem. Soc. 70, 3128 (1948).
12. Д. Н. Курсанов и В. В. Воеводский, Успехи химии 23, 641 (1954).
13. А. И. Шатенштейн, Успехи химии 24, 404 (1955).
14. W. Schlenk, Liebigs Ann. Chem. 565, 204 (1949).
15. W. I. Zimmerschied, R. A. Dinerstein, J. Amer. Chem. Soc. 71, 2947 (1949).
16. А. В. Топчиев, Л. М. Розенберг, Е. М. Терентьева и Н. А. Нечитайло, Ж. неорган. химии 1, 1185 (1956).
17. И. Н. Ворожцов, Труды Совещания по циклическому сырью при АН СССР (Отд. техн. наук), М., 1936, стр. 185.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 3

Я. К. СЫРКИН

ПЯТИ- И СЕМИЧЛЕННЫЕ ЦИКЛИЧЕСКИЕ АКТИВНЫЕ КОМПЛЕКСЫ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В предыдущей статье [1] были рассмотрены шестичленные циклические активные комплексы и выяснена их роль в органических реакциях. При этом было показано, что в случае шестичленных активных комплексов, когда 6 электронов двигаются в поле шести центров, энергия активации экзотермических реакций составляет меньшую часть от энергии рвущихся сязей, чем в случае четырехчленных циклов. Кроме того, были рассмотрены случаи каталитического действия ионов OH^- и H_3O^+ и предложены механизмы, при которых эти ионы реагируют и регенерируются в одном акте реакции. Это в ряде случаев позволяет избежать гипотетических карбониевых ионов и карбанионов.

В настоящей работе будут рассмотрены пятичленные циклические активные комплексы.

Пятичленные циклические активные комплексы

К этому классу мы относим все случаи шести электронов, двигающихся в поле пяти центров. Один из членов цикла дает два электрона; это либо отрицательный ион типа OH^-, $OC_2H_5^-$, галоген, либо атом с неподеленной парой электронов, участвующих в активном комплексе. В процессе реакции происходит разделение пары электронов, причем один электрон обычно дает связь с партнером по циклу, а другой переносится на электрофильный атом, превращая его в отрицательный ион.

Уже в простейшем случае обмена аллилиодида с радиоактивным ионом йода осуществляется такой пятичленный цикл (1)

```
      CH₂ ═╪═ CH
-*  ⋰          ┆
 J:            ┆                (1)
    ⋱ J ─┼─ CH₂
```

Нерадиоактивный йод отщепляется в виде иона, а радиоактивный дает связь с группой CH_2 на другом конце молекулы. Вовсе нет надобности представлять этот процесс как предварительный распад аллилиодида на карбониевый ион $(CH_2 \cdots CH \cdots CH_2)^+$ и ион йода. Весь процесс обмена идет в одном акте как реакция второго порядка. Здесь также имеет место чередование рвущихся и появляющихся связей. Интересно, что приведенная реакция (1) идет с энергией активации 18 *ккал/моль*, между тем как обмен с молекулярным йодом, идущий через шестичленный цикл, требует меньшей энергии активации, а именно 13 100 *кал/моль* (2).

```
CH₂ ═╪═ CH ┄┄ CH₂
┆              ┼                (2)
J* ─┼─ J* ┄┄┄┄ J
```

Это, по-видимому, связано с тем, что разрыв J_2 на атомы требует меньшей энергии, чем отрыв электрона от иона йода. Это обстоятельство сказывается на высоте активационного барьера.

Подобно реакции (1), вероятно, протекает обмен

$$CH_2 = CH - CCl(CH_3)_2 \text{ с } Cl^{36}$$

Для объяснения аллильной перегруппировки часто предполагается, что медленной стадией является образование мезомерного иона

$$CH_2{=}CH{-}CHCl_2 \rightleftarrows (CH_2{\cdots}CH{\cdots}CHCl)^+ + Cl^-$$

Но, как показано [2], это не согласуется с ходом реакции. Бимолекулярное «нуклеофильное» замещение (3)

$$CH_2 = CH - CHXCl + C_2H_2O^- \rightarrow C_2H_5O - CH_2 - CH = CHX + Cl^- \qquad (3)$$

является бимолекулярной реакцией, идущей через пятичленный активный комплекс (4)

$$\begin{array}{ccc} & CH_2 \text{═} & CH \\ C_2H_5O\vdots & & \vdots \\ & Cl \text{—} & CHX \end{array} \qquad (4)$$

При этом происходит перенос электрона с образованием иона Cl^- и разрывом связи C—Cl. Надо иметь в виду, что сродство хлора к электрону больше энергии связи C—Cl, так что в этой реакции значительную роль играет электрофильность хлора. Энергия активации реакции такого типа составляет ~ 21 *ккал/моль.*

К рассматриваемым случаям относятся реакции отщепления (элиминирования) с возникновением двойной связи. Так, реакция типа (5)

$$C_6H_5CH_2CH_2Br + OH^- = C_6H_5CH = CH_2 + H_2O + Br^- \qquad (5)$$

часто рассматривается в литературе как процесс предварительного отщепления водорода с образованием карбаниона $C_6H_5\overline{C}HCH_2Br$, который затем быстро реагирует с образованием конечных продуктов $C_6H_5CH = CH_2$ и Br^-. Этот механизм мало вероятен; он предполагает отщепление водорода и перенос электрона от типичного сильно сольватированного (гидратированного) иона OH^- с образованием гипотетического карбаниона, гидратация которого, надо полагать, гораздо меньше. В действительности, подобные реакции идут, по-видимому, бимолекулярно через пятичленный активный комплекс (6)

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5{-}CH & \cdots\cdots & CH_2 \\ | & & | \\ H & & Br \\ & \ddots\ OH^-\ \dot{} & \end{array} \longrightarrow C_6H_5CH{=}CH_2 + H_2O + Br^- \qquad (6)$$

При этом происходит передача электрона брому, у которого сродство к электрону больше, чем у OH. Некоторое снижение барьера должно быть вызвано тем, что в активном комплексе появляется дополнительное сопряжение возникающей двойной связи с бензольным кольцом. Такой механизм можно считать доказанным опытами [3]. Реакция была проведена с OD^-, причем было показано, что и H и Br отщепляются в одном акте. Это является веским доказательством против наличия карбаниона как самостоятельной кинетической частицы, якобы существующей в растворе. Укажем еще, что Скелл и Гаузер [4] доказали это при помощи C_2H_5OD. В случае образования изолированного карбаниона $C_6H_5\overline{C}H$-CH_2Br произошел бы обмен C_2H_5OD с образованием $C_6H_5CHDCH_2Br$, чего не наблюдается. Все это доказывает отсутствие карбаниона и отщепление H и Br в одном акте. Оба эти факта объясняются при помощи пятичленного активного комплекса.

Щелочной гидролиз третичного бутилхлорида тоже идет, как показывает анализ, через пятичленный комплекс. Определяющей стадией является не вытеснение иона хлора ионом OH^- (7)

$$OH^- + (CH_3)_3HCl \rightarrow (CH_3)_3COH + Cl^-, \qquad (7)$$

а необходимость одновременного взаимодействия с водой. В связи с этим Эмис [5] допускает очень мало вероятные стадии

$$(CH_3)_3CCl + H_2O \rightarrow (CH_3)_3CCl \cdot H_2O \qquad (8)$$

и затем

$$(CH_3)_3CCl \cdot H_2O + OH^- \rightarrow (CH_3)_3COH + Cl^- + H_2O. \qquad (9)$$

В действительности это реакция, идущая в одном акте (10) с необходимым участием воды

$$\begin{array}{c} \quad Cl \\ (CH_3)_3C \cdots \qquad \cdots :OH^- \\ \quad O - H \\ | \\ H \end{array} \qquad (10)$$

и ее регенерацией при распаде активного комплекса с образованием иона Cl^- вместо OH^-.

При реакции алкилирования малонового эфира при помощи $C_2H_5O^-$ и CH_3Br постулируется в первой стадии образование карбаниона из $C_2H_5O^-$ и $CH_2(COOC_2H_5)_2$ (11)

$$C_2H_5O^- + CH_2(COOC_2H_5)_2 \rightarrow \overset{-}{C}H\begin{cases} COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{cases} + C_2H_5OH \qquad (11)$$

При этом непонятно, почему отрицательный заряд в большей мере находится на углероде, а не на более электроотрицательном кислороде

$$\begin{array}{l} \quad COOC_2H_5 \\ CH \\ \quad \| \\ \quad C - OC_2H_5 \\ \quad | \\ \quad O^- \end{array}$$

В последнем случае становится более вероятным образование энола. Из этой трудности находят выход, делая предположение, что скорость образования энола меньше скорости образования карбаниона, но это отнюдь не очевидно. Естественно предположить, что реакция идет по механизму пятичленного комплекса (12)

$$\begin{array}{l} (C_2H_5 \cdot COO)_2CH - H \cdots \\ \vdots \qquad\qquad\qquad :\overset{-}{O}C_2H_5 \rightarrow \\ CH_3 - Br \cdots \end{array} (C_2H_5COO)_2CH \cdot CH_3 + Br^- + C_2H_5OH \qquad (12)$$

Сопряжение атомов водорода группы CH_2 с группами CO эфира приводит к усилению положительного заряда на этих водородах и облегчает разрыв связи CH.

Так же может быть рассмотрена реакция элиминирования HCl из молекулы $C_6H_5CH = NCl$ (13)

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - C \cdots N \\ \quad | \qquad | \\ \quad H \qquad Cl \\ \quad \ddots \ \therefore \\ \quad OC_2H_5 \end{array} \rightarrow C_6H_5CN + C_2H_5OH + Cl^- \qquad (13)$$

Возможно, что к этому типу относятся и реакции дегалогенирования, например (14), (15)

$$BrCH_2-CH_2Br + J^- \rightarrow CH_2=CH_2 + Br^- + JBr \qquad (14)$$

$$\begin{matrix} CH_2 \text{—+—} Br \\ \vdots \qquad\qquad :J^- \\ CH_2 \text{—+—} Br \end{matrix} \qquad (15)$$

Отщепление HX может в ряде случаев идти двояко. Так, при реакции (16)

$$(CH_3)_2CH-CHX-CH_2-CH_3 + OH^- \qquad (16)$$

получается как $(CH_3)_2C=CH-CH_2-CH_3$, так и $(CH_3)_2CH-CH=CH-CH_3$.

Сопряжение в активном комплексе в первом случае больше, чем во втором; поэтому можно думать, что выход первого продукта преобладает. Реакция раскрытия цикла, например в случае окиси этилена, при действии ионов гидроксония и ионов брома идет по уравнению третьего порядка и вполне возможно протекает по схеме пятичленного активного комплекса (17):

$$C_2H_4O + H_3O^+ + Br^- \rightarrow BrCH_2CH_2OH + H_2O. \qquad (17)$$

При этом происходит перенос электрона к иону H_3O^+ с нейтрализацией заряда последнего и отщеплением водорода, связывающегося с кислородом окиси этилена. Напряженная связь C—O рвется, и бром образует новую связь с C (18):

$$\begin{matrix} CH_2 \\ O \text{—+—} CH_2 \\ \vdots \qquad\qquad :Br^- \\ H \text{—+—} \overset{+}{O}H_2 \end{matrix} \qquad (18)$$

Укажем, что при реакции раскрытия цикла в окиси стирола отсутствие перегруппировки и рацемизации указывает на то, что ион карбония в качестве промежуточного продукта при этой реакции не образуется [6].

Щелочной гидролиз $OH(CH_2)_4Cl$ является реакцией второго порядка. Есть предположение об образовании при этом хлоралкоголятного иона $^-O(CH_2)_4Cl$ по реакции (19):

$$OH(CH_2)_4Cl + OH^- = H_2O + {}^-O(CH_2)_4Cl, \qquad (19)$$

который затем превращается в $\overline{CH_2(CH_2)_2CH_2O} + Cl^-$.

Нам кажется естественным предположить, что реакция идет в один акт через пятичленный комплекс (20)

$$\begin{matrix} CH_2\text{—}O \text{—+—} H \\ H_2C \qquad \vdots \qquad\qquad :\bar{O}H \\ CH_2\text{—}CH_2 \text{—+—} Cl \end{matrix} \qquad (20)$$

с переносом электрона к электрофильному хлору и образованием иона хлора, воды и замыканием цикла. С этих же позиций следовало бы, как мы полагаем, пересмотреть вопрос о механизмах реакций типа взаимо-

действия фенацилхлорида, бензальдегида и иона OH^-, приводящих к образованию эпоксисоединений [7]. Предполагается, что идет быстрая реакция с образованием карбаниона (21)

$$C_6H_5COCH_2Cl + OH^- = C_6H_5CO\overline{CH}Cl + H_2O, \qquad (21)$$

который реагирует медленно с бензальдегидом (22)

$$C_6H_5CHO + C_6H_5CO\overline{CH}Cl \rightarrow C_6H_5\underset{\displaystyle O^-}{\underset{|}{CH}} - \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}COC_6H_5 \qquad (22)$$

Нам это кажется маловероятным. Наконец, образующийся ион быстро превращается в конечный продукт (23):

$$C_6H_5\underset{\displaystyle O^-}{\underset{|}{CH}} - \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}COC_6H_5 \rightarrow C_6H_5CH \underset{O}{\diagdown\diagup} CHCOC_6H_5 + Cl^- \qquad (23)$$

Нам кажется, что более естественно предположить образование в первой стадии $C_6H_5CO\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}} - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}C_6H_5$ по механизму (24)

$$\begin{array}{c} C_6H_5—CO—CHCl\cdots\cdots CH—C_6H_5 \\ H\cdots\cdots\bar{O}—\!\!+\!\!—H\cdots\cdots O \\ \downarrow \\ C_6H_5COCHCl—CH(OH)\cdot C_6H_5 \end{array} \qquad (24)$$

Затем идет реакция по пятичленному механизму по образцу приведенных выше схем (25)

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH—O—\!\!+\!\!—H \\ \qquad\qquad\qquad\quad :\bar{O}H \\ C_6H_5—CO\cdot CH—\!\!+\!\!—Cl \end{array} \qquad (25)$$

В этом случае нет образования гипотетического карбаниона.

Известно, что спирты могут присоединяться к β,γ-ненасыщенным карбонильным соединениям в присутствии иона CH_3O^-. Обычно ход этих реакций объясняют карбанионами (26)

$$CH_3O^- + CH_2 = CHCHO \rightarrow CH_3OCH_2\bar{\bar{C}H} - CHO \atop \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \downarrow \; CH_3OCH_2CH_2CHO \qquad (26)$$

Мы думаем, что эта реакция идет в один акт по механизму (27):

$$\begin{array}{l} CHO—CH=\!\!+\!\!=CH_2 \\ \qquad\qquad\qquad :\bar{O}CH_3 \\ H—\!\!+\!\!—O \\ \qquad\;\; | \\ \qquad CH_3 \end{array} \qquad (27)$$

При этом ион CH_3O^- реагирует и регенерируется в процессе реакции. Точно так же вряд ли правильно рассматривать присоединение спиртов к хлор- или фторолефинам через образование карбанионов с отрицательным зарядом на углероде при наличии в молекуле таких сильно электрофильных атомов, как фтор или хлор.

Естественно предположить, что в тех случаях, когда имеет место цис-присоединение, реакция протекает по аналогии с предыдущей следующим образом (28)

$$\begin{array}{l} \qquad F_2C=\!\!+\!\!=CCl_2 \\ H_5C_2\bar{O}: \qquad\quad H \\ \qquad\qquad O \\ \qquad\qquad | \\ \qquad\quad C_2H_5 \end{array} \longrightarrow C_2H_5OCF_2—CCl_2H + C_2H_5O^- \qquad (28)$$

В случае транс-присоединения, возможно, имеет место цепочечный, не циклический активный комплекс (29)

$$\begin{array}{l} R{-}O{:}\cdots \overset{\diagup\diagdown}{C} \\ \qquad\quad \| \\ \qquad\quad C\cdots H{-}{+}{-}O{-}R \end{array} \qquad (29)$$

Большой интерес представляет реакция между хлорбензолом и ионом NH_2^- в жидком аммиаке [8]. Опыты с меченым C^{14} показывают, что в образующемся анилине группа NH_2 находится либо там, где был прежде хлор, либо рядом в орто-положении. Реакция не идет, если в орто-положении к хлору находится группа CH_3. Таким образом, в активном комплексе участвуют хлор, водород, а также бензольная связь C — C. Предполагается, что реакция идет через образование неустойчивой молекулы

Образование этой молекулы идет, как нам кажется, естественнее всего через пятичленный комплекс (30)

$$C_6H_4(H)(Cl)\cdots{:}NH_2^- \longrightarrow C_6H_4 + NH_3 + Cl^- \qquad (30)$$

с переносом электрона на хлор и образованием NH_3.

Образование анилина является подобной же реакцией (31)

$$C_6H_4\cdots H\cdots NH_2 \cdots {:}NH_2 \longrightarrow C_6H_5NH_2 + NH_2^- \qquad (31)$$

при которой ион NH_2^- и молекула NH_3 генерируют из последней, другой ион NH_2^- — с образованием связей C — N и C — H. Эта реакция типична для пятичленного активного комплекса. Подобный механизм имеет место при конденсации фурана с ортобромфторбензолом [9] в присутствии амальгамы лития. Аналогично действует ион NH_2^- в реакции (32)

$$C_6H_5CHR^- \cdot CH_2Br + NH_2^- \rightarrow Br^- + NH_3 + C_6H_5RC = CH_2$$

$$(C_6H_5)(R)C(H\cdots{:}NH_2^-)\cdots CH_2{-}{+}{-}Br \qquad (32)$$

Во всех рассмотренных выше реакциях один центр является отрицательным ионом, поставляющим пару электронов для пятичленного активного комплекса. Наряду с этим возможны случаи, когда соответствующее звено содержит атом с неподеленной парой. При этом тоже образуется пятичленный цикл с шестью электронами в поле пяти центров. Это наблюдается при присоединении двуокиси серы к сопряженным диенам, например при реакции (33), протекающей по уравнению второго порядка [10] с образованием (34)

$$(33)\quad CH_2{=}HC{-}HC{=}CH_2 \cdots {:}SO_2 \qquad\qquad CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}SO_2 \ (\text{цикл})\quad (34)$$

Неподеленную пару для цикла может дать и атом азота, как это, вероятно, имеет место в реакции (35) [11]

$$CCl_3CH = CH_2 + NH(C_2H_5)_2 \rightarrow CCl_2 = CH \cdot CH_2\overset{+}{N}H(C_2H_5)_2 + Cl^-. \qquad (35)$$

Реакция осуществляется, по-видимому, по механизму (36)

$$\begin{array}{l} CH \rightleftharpoons CH_2 \\ \vdots \qquad\qquad \therefore NH(C_2H_5)_2 \\ CCl_2 \text{—+—} Cl \end{array} \qquad (36)$$

Хлор принимает электрон, превращаясь в хлорион. Азот при этом дает связь с углеродом. Конечно, в активном комплексе все 6 электронов находятся в поле пяти центров, снижая энергию активации и кинетически способствуя прохождению реакции.

Присоединение HSO_3^- к кетонам можно представить как пятицентровую реакцию, в которой участвует неподеленная пара электронов бисульфитной серы (37):

$$\begin{array}{l} >C \text{=+=} O \\ \vdots \qquad\qquad H \\ O{=}\ddot{S} \cdots O \\ \quad | \\ \quad O \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} >C\text{—}OH \\ \quad | \\ \quad SO_3^- \end{array} \qquad (37)$$

Этим путем сера переходит в состояние более высокой степени окисления с тетраэдрической гибридизацией.

Нейтрализация сульфиновых соединений при благоприятных условиях может происходить за счет неподеленной пары другого атома, например кислорода воды, если при этом образуется прочный оксониевый ион вместо сульфониевого. Это имеет место при реакции (38)

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2\overset{+}{S}\text{—+—}C(CH_3)_3 \\ H_2O\colon \quad \cdot\cdot \quad O\text{—}H \\ \qquad\quad H \end{array} \longrightarrow (CH_3)_2S + H_3O^+ + (CH_3)_3C(OH) \qquad (38)$$

Гидролиз ангидридов кислот катализируется третичными аминами [12]. Механизм таких реакций можно представить себе следующим образом (39):

$$\begin{array}{l} H_3C \cdot CO \text{—+—} O \cdot CO \cdot CH_3 \\ H\text{—}O \qquad\qquad \therefore NR_3 \\ \qquad\quad H \end{array} \longrightarrow CH_3COOH + CH_3COO^- + R_3NH^+ \qquad (39)$$

При этом образуется пятичленный комплекс, в котором участвует неподеленная пара электронов. По сходному механизму протекает, вероятно, щелочной гидролиз.

Деградацию Гофмана, при которой четвертичные аммониевые ионы превращаются в амины и олефины в присутствии ионов OH^-, можно представить себе как перенос электрона в пятичленном активном комплексе от иона OH^- к $>\overset{+}{N}<$ с нейтрализацией последнего (40)

$$\begin{array}{l} \;\diagdown\!\diagup \\ C \text{—+—} \overset{+}{N}R_3 \\ \| \qquad\qquad \therefore OH^- \\ C \text{—+—} H \\ \diagup\!\diagdown \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \diagdown\!\diagup \\ C \\ \| \\ C \\ \diagup\!\diagdown \end{array} + H_2O + R_3N \qquad (40)$$

При этом OH^- отщепляет водород, давая воду, и возникает π-связь СС

Таким образом, нет необходимости в гипотезе о карбанионе как промежуточном продукте. Отметим, что при этой реакции

$$C_6H_5-CH_2-\overset{+}{N}(CH_3)_2-CH_2-CH_3$$

дает стирол в большей мере, чем этилен. Это, по-видимому, объясняется тем, что в активном комплексе с последующим образованием стирола имеется дополнительное сопряжение с бензольным кольцом с соответствующим снижением энергии, т. е. меньшей энергией активации (41)

$$C_6H_5-CH\cdots CH_2;\quad H\cdots\ddot{O}H\cdots\overset{+}{N}(CH_3)_2C_2H_5 \qquad (41)$$

Молекула типа диполярного иона с разделенными зарядами, например $C_6H_5-C\equiv\overset{+}{N}-\overset{-}{O}$, может реагировать с двойной связью, например с

$$\begin{matrix} CH-C{=}O \\ \| \quad\;\; \diagdown \\ \quad\quad O, \\ \| \quad\;\; \diagup \\ CH-C{=}O \end{matrix}$$

через пятичленный активный комплекс (42):

$$C_6H_5-C\equiv\overset{+}{N}\cdots\overset{-}{O}\cdots CH(-CO)\cdots CH(-CO)O \longrightarrow \begin{matrix} N{-}O{-}CH{-}CO \\ \| \qquad\quad | \quad\; \diagdown O \\ C{-}\!\!-\!\!-CH{-}CO \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} \qquad (42)$$

Внутримолекулярная нейтрализация зарядов способствует переходу связи $C\equiv N$ в $C=N$ и образованию новых связей $O-C$ и $C-C$. Без второй молекулы такая нейтрализация невозможна, так как она привела бы к бирадикалу $C_6H_5-\dot{C}=N-\dot{O}$. Наличие положительно заряженного азота, например в алкилнитратах, делает возможной реакцию превращения в карбонильные соединения по сходному механизму. Укажем, наконец, на реакцию Лейкарта, в которой система, содержащая группировку $>C=\overset{+}{N}<$, реагирует с отрицательным ионом HCO_2^-, по-видимому, через пятичленный активный комплекс (43)

$$>C=\overset{+}{N}<;\quad H\cdots\ddot{O};\quad C(=O) \longrightarrow CO_2 + >CH-N< \qquad (43)$$

Не исключена возможность того, что в некоторых реакциях магний участвует двумя электронами [13] (44)

$$ROCH_2CH_2X + Mg \rightarrow C_2H_4 + ROMgX$$

$$\begin{array}{l} CH_2 \text{—} OR \cdots Mg \\ \vdots\vdots \\ CH_2 \text{—} X \cdots Mg \end{array} \qquad (44)$$

Представляет интерес возможный механизм декарбонилирования, указанный нам И. И. Моисеевым. Декарбонилирование ароматических альдегидов идет с участием HSO_4^-. При этом оказывается, что между функцией кислотности и константой скорости нет связи. Максимум константы скорости реакции совпадает с максимумом активности HSO_4^-. Здесь может играть роль пятичленный активный комплекс следующего типа (45)

$$O{=}C \begin{array}{l} \diagup R \cdots H \\ \diagdown H \cdots SO_4^- \end{array} \longrightarrow RH + CO + HSO_4^- \qquad (45)$$

При этом возникает связь за счет двух электронов $O = C<$, которые в процессе реакции спариваются, давая окись углерода CO, что сопровождается значительным экзотермическим эффектом.

Укажем, наконец, на возможность осуществления пятичленных циклических активных комплексов с числом электронов меньше шести. Существенно, чтобы в таком цикле было бы не больше шести электронов; меньшее же число не является помехой, а скорее, наоборот, поскольку заполнение начинается с наиболее глубоких орбит. Поэтому можно ожидать, что наличие пятого центра, представляющего пустую орбиту, будет способствовать значительному снижению энергии активации при наличии четырех электронов. По-видимому, это имеет место в реакции Виттига, при которой дилитийтетрафенилбутан дает с трифенилбором почти количественно тетрафенилбутадиен. Мы полагаем, что реакция идет по схеме (45,а)

$$\begin{array}{c} (C_6H_5)_2\text{—}C \cdots CH\text{—}CH\text{—}C(C_6H_5)_2 \\ \quad | \qquad | \qquad | \qquad | \\ \quad Li \quad H \quad H \quad Li \\ \ddots \;\; \therefore \\ B(C_6H_5)_3 \end{array} \qquad (45,а)$$

Бор предоставляет пустую орбиту, способствуя этим образованию $B(C_6H_5)_3HLi$, отщеплению водорода и лития и появлению двойной связи. В следующей стадии, а может быть и одновременно, вторая молекула $B(C_6H_5)_3$ через такой же пятичленный цикл приводит к конечному продукту (45, б)

$$\begin{array}{c} (C_6H_5)_2{=}C{=}CH\text{—}CH \cdots C(C_6H_5)_2 \\ | \qquad | \\ H \qquad Li \\ \ddots \;\; \therefore \\ B(C_6H_5)_3 \\ \downarrow \\ (C_6H_5)_2C{=}CH\text{—}CH{=}C(C_6H_5)_2 + B(C_6H_5)_3HLi \end{array} \qquad (45,б)$$

Семичленные циклические комплексы

В случае семи центров тоже есть три связывающих уровня для шести электронов. Таким образом, роль одного центра в этом случае заключается в том, что он предоставляет свободную (пустую) орбиту. Седьмым

центром может быть катализатор. Так, можно представить себе присоединение кислот к олефинам в присутствии BF_3 по механизму (46), если реакция идет в цис-положении:

$$\begin{matrix} R-C\!=\!O \\ \;\;\vdots\;\;\;\;\;\;\vdots \\ \;O\;\;\;\;\;H \\ \;\vdots\;\;\;\;\;\vdots \\ >C\!=\!C< \\ (BF_3) \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} \;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;R \\ \;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;| \\ >C-O-C\!=\!O \\ | \\ >C-H \end{matrix} \qquad (46)$$

К процессам, протекающим по семичленному циклу, относится, вероятно, изомеризация бутана в изобутан в присутствии $AlCl_3$.

Пинаколиновая перегруппировка идет в присутствии окиси бора, окиси алюминия и сильных кислот; она может быть представлена в виде семичленного активного комплекса, где катализатор, возможно, является седьмым центром (47)

$$\begin{matrix} \boxed{\text{катализатор}} \\ H \\ O\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;OH \\ H_3C-C\;\text{———}\;C(CH_3)_2 \\ CH_3 \end{matrix} \longrightarrow H_2O + CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-C(CH_3)_3 \qquad (47)$$

При этом образуется вода и возникает связь $C = O$ при миграции группы CH_3 от одного углерода к другому. Катализатор (пустая орбита) способствует оттягиванию электронов и ослаблению связей OH и $C - OH$. При соответствующей реакции дезаминирования (48)

$$C_6H_5-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{\overset{*}{C}}}-\underset{\underset{\displaystyle NH_2}{|}}{CH}-CH_3 \qquad (48)$$

оптически активный продукт претерпевает инверсию конфигурации асимметричного атома углерода. Если бы реакция шла через карбониевый ион, который существует как самостоятельная частица, то произошла бы рацемизация. Тот факт, что карбониевый ион не успевает рацемизоваться, позволяет рассматривать реакцию как миграцию и образование конечного продукта в одном акте.

Следует указать, что 6 электронов в поле семи центров представляют некоторую аналогию с дефицитной структурой. Кроме того, лабилизация связи углерода с мигрирующей фенильной группой сопровождается дополнительным сопряжением в системе (49)

$$\begin{matrix} C\text{—}C \\ \diagdown\;\diagup \\ C_6H_5 \end{matrix} \qquad (49)$$

Поэтому в некоторых случаях группа C_6H_5 может мигрировать быстрее, чем водород. Это зависит от примененного катализатора [14].

Простейшая перегруппировка $\overset{*}{C}H_3CH_2CH_3$ в присутствии HBr и AlX_3 по некоторым данным происходит внутримолекулярно. Не исклю-

чено, что процесс идет через семичленный цикл, в котором Al из AlX_3 играет роль седьмого центра по схеме (50):

$$\text{(K)}\quad \begin{matrix} & Br & \\ H & & H \\ H_2C & — & CH_2 \\ & CH_2 & \end{matrix} \longrightarrow CH_3—\overset{*}{C}H_2—CH_3 \tag{50}$$

Другие циклы. Диссоциация на ионы и нейтрализация ионных пар

Возможны реакции, когда существенным является перенос электрона. Так, например, в реакции (51)

$$X(CH_2)_n—NH_2 \longrightarrow \underbrace{(CH_2)_n—NH_2^+} + X^- \tag{51}$$

в активном комплексе, вероятно, играет роль неподеленная пара электронов азота и сродство галогена X к электрону. Энергия этого сродства, как известно, больше энергии связи X — C. Реакция идет в мономолекулярном акте (52)

$$\begin{matrix} & CH_2—\ddot{N}H_2 & \\ (H_2C)_{n-2}—CH_2 & — & Cl \end{matrix} \tag{52}$$

При реакции образуются циклические аммониевые ионы. Новая, энергетически более выгодная гибридизация у азота и сродство хлора к электрону настолько благоприятствуют реакции, что активный комплекс представляет здесь трехцентровую систему.

С трехцентровым циклом типа ионной пары мы встречаемся также в реакции (52)

$$C_5H_6J^+ — C_6H_5 + Cl^- \rightarrow C_6H_5J + C_6H_5 — Cl \tag{53}$$

Это случай своеобразной «нейтрализации», сопровождающейся разрывом одной связи и образованием другой.

Следует отметить, что кинетика переноса электрона, измеренная по уширению линии ядерного резонанса, например между тетраметилпарафенилендиамином и Вурстеровским синим, равно как и между другими веществами [15], характеризуется большими скоростями.

Иногда такой перенос электронов осуществляется при помощи катализатора, как, например, при реакции (54)

$$PtF_6^{2-} + 6\bar{J} = PtJ_6^{2-} + 6F^-, \tag{54}$$

которая ускоряется платиновой чернью. Одной из стадий этой реакции является перенос электрона через катализатор, что сопровождается разрывом связи Pt — F и образованием связи Pt — J [16].

ВЫВОДЫ

1. Предложены пятичленные циклические активные комплексы для ряда органических реакций. При этом один из центров цикла дает два электрона. Это может быть либо отрицательный ион типа OH^-, $^-OC_2H_5$, либо атом с неподеленной парой электронов.

2. Предложены семичленные циклические активные комплексы. Роль одного центра сводится к тому, что он представляет свободную орбиту. Это может быть катализатор типа BF_3.

3. Во всех рассмотренных случаях в поле цикла двигаются 6 электронов.

Институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Поступило 15. VI. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. К. Сыркин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, № 2.
2. P. de la Mare, A. Vernon, J. Chem. Soc. 1954, 3679.
3. D. Hill, B. Stewart, S. W. Kantor, W. A. Judge, C. R. Hauser, J. Amer. Chem. Soc. 76, 5129 (1954).
4. P. Skell, C. R. Hauser, J. Amer. Chem. Soc. 67, 1661 (1945).
5. E. Amis, Kinetics of Chemical Change in Solution Mc. Millan, N. Y., 1949, стр. 265.
6. S. Winstein, R. B. Henderson, Elderfield, Heterocyclic Compounds, Vol. I, 1950.
7. M. Ballester, P. Bartlett, J. Amer. Chem. Soc. 75, 2042 (1953).
8. D. Roberts, H. E. Simmons Jr, L. A. Carlsmith, C. W. Vaunghan, J. Amer. Chem. Soc. 75, 3290 (1953).
9. G. Wittig, L. Pohmer, Angew. Chemie 67, 348 (1955).
10. L. R. Drake, S. C. Stowe, A. M. Patranski, J. Amer. Chem. Soc. 68, 2521 (1946).
11. А. Н. Несмеянов, Л. И. Захаркин, В. Н. Кост и Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, Отд. Хим. н. 1954, 258.
12. V. Gold, E. Jefferson, J. Chem. Soc. 1953, 1409, 1416.
13. J. Chatt, Nature 176, 59 (1955).
14. C. J. Collins, J. Amer. Chem. Soc. 77, 5517 (1955).
15. C. Bruce, R. Norberg, G. S. Garner, J. Amer. Chem. Soc. 78, 1072 (1956).
16. G. M. Waind, Chem and Ind. 43, 1338 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 3

Я. К. СЫРКИН

МЕХАНИЗМЫ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПЕРЕГРУППИРОВОК, ГИДРОЛИЗА, ЭТЕРИФИКАЦИИ И РЕАКЦИЙ АЛЬДЕГИДОВ В СВЕТЕ ТЕОРИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ АКТИВНЫХ КОМПЛЕКСОВ

В двух наших статьях [1] были предложены пяти-, шести- и семичленные циклические активные комплексы для ряда реакций. При этом были рассмотрены реакции, катализируемые ионами. Вместо гипотетических карбониевых ионов и карбанионов, во многих случаях экспериментально однозначно не доказанных, предложена теория, согласно которой ионы типа H_3O^+ aq, OH^-aq и др. реагируют, участвуя в активном комплексе, и регенерируются в том же акте реакции. Представляет интерес применение высказанных положений к ряду типичных химических реакций. Это и составляет предмет настоящей работы *.

Молекулярные перегруппировки

Отличительной особенностью ряда перегруппировок является переход от системы связей (1)

$$A - B - C \qquad (1)$$

к системе (2)

$$B - C - A \qquad (2)$$

Объяснение при помощи мигрирующего свободного радикала или иона является часто очень натянутым. Во многих случаях доказано, что перегруппировка протекает внутримолекулярно. В активный комплекс в качестве составной части входит группировка (3)

$$\begin{array}{ccc} B & — & C \\ & \not\, \cdot\cdot & \\ & A & \end{array} \qquad (3)$$

при которой сохраняется связь BC, рвется связь AB и возникает связь AC. Группа A проделывает в процессе реакции большой путь. Наличие полусвязей B. . . . . . . .A и A. . . . . . . .C возможно, если шестичленный активный комплекс возникает без особенно большой затраты энергии.

Известно, что при обработке фенилглиоксаля $Ba(OD)_2$ в получающейся миндальной кислоте нет дейтерия, связанного с углеродом [2]. Реакция подчиняется уравнению первого порядка относительно глиоксаля и относительно OH^-. Это указывает на то, что перенос водорода в связи CH происходит внутримолекулярно (4)

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad O \cdots H \not— O^- \\ \quad\quad\quad \not\| \quad\quad\quad \vdots \\ C_6H_5—C————C{=}O \\ \quad\quad\quad \cdot\cdot\cdot H \not\quad \end{array} \longrightarrow C_6H_5CHOH—COO^- \qquad (4)$$

* Как и в предыдущих статьях, возникающие связи обозначены пунктиром, а рвущиеся связи — перечеркнутой чертой.

В реакционном цикле оба углерода несут значительный положительный заряд (из-за большого дипольного момента связи $C = O$). Кроме того, отрицательный заряд гидроксильного иона, обращенного своим кислородом к положительному углероду $C = O$-группы, вызывает ослабление связи $C — H$ и способствует миграции водорода.

Бензиловая перегруппировка также идет по типу шестичленного комплекса с одновременным переходом фенильной группы и образованием связи OH (5)

(5)

В случае, если нет возможности переноса водорода, например при действии $C_2H_5O^-$, вместо OH^- идет другая реакция [3], но тоже через циклический, в этом случае пятичленный комплекс, с использованием двух электронов $C_2H_5O^-$, т. е. через активный комплекс с шестью электронами в поле 5 центров (6) и (7)

$$C_6H_5COCOC_6H_5 + C_2H_5OH + C_2H_5O^- \rightarrow C_6H_5COH + C_6H_5COOC_2H_5 + C_2H_5O^- \quad (6)$$

(7)

В ретропинаколиновой перегруппировке миграция группы CH_3, присоединение и отщепление водорода идет с участием она H_3O^+ (8) и (9)

$$(CH_3)_3C — CH(OH) \cdot CH_3 + H_3O^+ \rightarrow (CH_3)_2C = C(CH_3)_2 + H_3O^+ + H_2O \quad (8)$$

(9)

и во второй стадии (10)

$$\rightarrow (CH_3)_2C{=}C(CH_3)_2 + H_2O + H_3O^+ \quad (10)$$

Другим типом аналогичных реакций является перегруппировка альдегидов (11)

$$\rightarrow C_6H_5 \cdot CH_2C(=O)C_6H_5 + H_3O^+ \quad (11)$$

То же относится к перегруппировке несимметричных α-дикетонов [4] с одновременной миграцией C_6H_5 и H, где процесс исследован при помощи C^{14}.

Из других шестичленных циклов укажем на перегруппировку Гофмана (12)

$$\text{O}\cdots\text{Na}\cdots\text{Cl};\ \text{C}=\text{N};\ \text{C}_6\text{H}_5 \longrightarrow C_6H_5NCO \qquad (12)$$

и Лоссена (13)

$$\text{O}\cdots\text{Na}\cdots\text{O—COC}_2\text{H}_5;\ \text{C}=\text{N};\ \text{C}_6\text{H}_5 \longrightarrow C_6H_5NCO + C_2H_5COONa \qquad (13)$$

В последнее время весьма тщательно изучалась перегруппировка Кляйзена. Общий вывод из ряда работ заключается в том, что перегруппировка в орто-положение идет с инверсией, а в пара-положение— без инверсии. Реакция внутримолекулярна (и мономолекулярна). Механизм заведомо нерадикальный и неионный. В случае перегруппировки в пара-положение промежуточной стадией является, по-видимому, процесс в орто-положение. Можно считать с достаточным основанием, что процесс идет через шестичленный комплекс. Именно поэтому орто-процесс сопровождается инверсией. Переход от орто- к парапродукту дает вторую инверсию, так что в результате двух инверсий перегруппировка в пара- в конечном счете идет без инверсии; в случае:

$$(CH_3)_2C_6H_3—OCH_2\cdot CH = CHR$$

были измерены энергии и энтропии активации. Из-за закручивания молекулы энтропия понижена и $\Delta S^* = \sim -10$ энтр. ед.

Гидролиз и этерификация

Для этой группы реакций существенным является тот факт, что в очень большом числе случаев происходит разрыв ацилкислородной связи, как это доказано методом меченых атомов и методом оптической активности. Далее, реакция щелочного гидролиза большинства эфиров протекает, как реакция второго порядка. Это совместимо с двумя разными механизмами. В последние годы этим реакциям посвящены работы Бендера и сотрудников [5]. Реакция может идти следующим образом (14)

$$\text{R—C(=O}^*\text{)—O—R'};\ {}^-\text{O—H}\cdots\text{O—H};\ \text{H} \longrightarrow RCO^*O^- + R'OH + H_2O \qquad (14)$$

В присутствии щелочи образуется ион $RCOO^-$, что можно представить как вариант случая регенерации иона OH^- с переносом электрона в пятичленном цикле (15):

$$\longrightarrow RCO^{*}OH + R'OH + OH^{-} \qquad (15)$$

Однако присоединение OH^- к эфиру может иметь и другие последствия. В результате реакции (16)

(16)

может образоваться неустойчивый ион (17)

(17)

Так как ион OH^-, по-видимому, устойчивее, то произойдет перенос электрона через пятичленный активный комплекс (18)

с образованием $RCOOR' + OH^- + H_2O^{18}$. Если так, то в процессе реакции непрореагировавший эфир может частично потерять свой изотоп O^{18}. Это и было установлено в работах Бендера.

При кислом гидролизе благодаря тому, что наиболее отрицательным является карбонильный кислород (поскольку полярность связи $C = O$ очень велика), реакция идет, по-видимому, следующим образом (19):

(19)

Далее (20)

или

(20)

Na — фторацетат с C_2H_5ONa реагирует с образованием сходного соединения

$$F_3C \cdot C(OC_2H_5)_2(ONa)$$

Это указывает на возможность присоединения группы $C_2H_5O^-$ к углероду.

Кинетика изотопного обмена между замещенными бензойными кислотами и H_2O^{18} показала, что эффект заместителей незначителен. Полагают, что образуется неустойчивое промежуточное соединение, а именно ортокислота (5), которая потом разлагается (21)

$$RCOOH + H_2O^{18} + (H^+) \longrightarrow R{-}\overset{OH}{\underset{O^{18}H}{C}}{-}OH + (H^+) \longrightarrow R{\cdot}\underset{OH}{C}{=}O^{18} + H_2O \qquad (21)$$

Вероятно, это реакция, идущая по циклу (22)

$$\begin{matrix} & OH & & \\ R{-} & C & \cdots O^{18}{-}H & \\ & \| & \updownarrow & \\ & O & H & \\ & \vdots & \vdots & \\ & H & {-}\!\!\!+\!\!\!{-}\,O^+H_2 & \end{matrix} \longrightarrow R{-}\overset{OH}{\underset{O^{18}H}{C}}{-}OH + H_3O^+ \qquad (22)$$

Опыты показали, что кинетика гидролиза этилацетата и метилформиата в растворах HCl и H_2SO_4 не пропорциональна функции кислотности, а скорее пропорциональна концентрации кислоты. Напрашивается вывод о бимолекулярном механизме с участием молекулы воды. Обычно полагают, что если скорость пропорциональна функции кислотности, то активный комплекс содержит исходную молекулу плюс протон. Если молекула воды включена в реакцию, то положение иное [6]. Если концентрация кислоты недостаточно велика, то оба механизма трудно различимы [7]. Было показано, что при концентрациях HCl и H_2SO_4 до 4 *моль/л* скорость пропорциональна концентрации иона водорода.

Белл, Даудинг и Небл [8] измерили кинетику вплоть до концентраций 10 *моль/л* с использованием методики исследования быстрых реакций. Опыт отвергает мономолекулярный механизм, при котором предполагается, что медленная стадия — это распад $RCOOH^+R'$ на RC^+O и R'OH. При этом активный комплекс включал бы эфир и протон (как полагали Датт, Дей и Ингольд [9]). В действительности же активный комплекс содержит и протон и воду.

В тех случаях, когда образование ионов не исключено по структурным причинам, например при гидролизе третичного бутил 2,4,6-трифенилбензоата, в нейтральных и щелочных растворах рвется связь O-алкил, и стадией, определяющей скорость, является, возможно, ионизация исходной молекулы с образованием $(CH_3)_3^+C$ и $(C_6H_5)_3C_6H_2{\cdot}COO^-$. В этом случае, может быть, играет роль образование ионов с очень большой делокализацией зарядов [10]. Но, по-видимому, такие случаи гидролиза немногочисленны. Это реакции, в которых образование карбониевого иона исключительно благоприятно.

Для случаев действия недиссоциированных кислот предлагались шестичленные циклы [11] в виде (23)

$$\begin{matrix} & O & & R' \\ & \| & & | \\ R{-} & C & {-}\!\!+\!\!{-} & O \\ & \vdots & & \vdots \\ H{-} & O & & H \\ & \updownarrow & & \updownarrow \\ & H & \cdots\cdots & A \end{matrix} \qquad (23)$$

Авторы, описывающие гидролиз через ряд ионных стадий, не учиты-

вают обычно многих трудностей, которые при этом возникают. Принимается, что быстрая стадия — это присоединение протона (24)

$$RCOOR' + H^+ \longrightarrow R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{O^+}-R' \qquad (24)$$

Прежде всего возникает вопрос, за счет чего компенсируется десольватация H_3O^+aq, которая требует большой энергии. Далее непонятно, почему протон присоединяется к эфирному кислороду, а не к карбонильному, который имеет гораздо больший отрицательный заряд.

Вторая стадия иногда изображается в виде (25)

$$H_2O + R.\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{O^+}-R \longrightarrow R-\underset{\underset{\displaystyle {}^+OH_2}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle O^-}{|}}{C}}-\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{O^+}-R' \qquad (25)$$

Она также мало вероятна и энергетически мало правдоподобна, как и первая стадия. Между тем обычный шестичленный механизм, приведенный выше, свободен от всех этих недостатков.

Гидролиз β-лактонов может протекать в зависимости от условий с разрывом O — ацильной или O — алкильной связи. В присутствии сильных кислот и оснований реакция идет так же, как в случае эфиров (26), или, возможно, по механизму (27):

```
       CH3
       |
       CH——CH2
       |     |
       O—+—C=O
       :     :
       H     O*—H
       +     +
      H2O+·····H
```
(26)

```
CH3—CH—CH2                              CH3—CH—CH2
    |    |                                  /   /
   ·O——C=+=O·····H        ——→            O—C—OH + H3O+
        :       +                           |
       *O—+—H·····OH2+                      *OH
        |
        H
```
(27)

Далее действие кислот приводит к конечному продукту по реакции (28)

```
CH3—CH——CH2
    |     |
    O—+—C—OH   ——→  CH3CHOH · CH2CO*OH +
    :     ||
    H     O*              + H3O+
    +     +
   H2O+·····H
```
(28)

При этом меченый кислород O^{18} попадает в карбоксильную группу, а разрыв происходит по связи O—ацил. Этот механизм естественен, поскольку ион H_3O^+ своим протоном подходит к наиболее отрицательной части молекулы — к карбонильному кислороду.

В присутствии оснований процесс идет, как мы полагаем, по следующему шестичленному циклу (29):

```
   CH3—CH——CH2
        |    |
  H·····O—+—C=O  ——→  CH3CH(OH)—CH2CO*O− + H2O
  +          :
H—O·····H—+—O*−
```
(29)

В нейтральных растворах или в разбавленных кислотах процесс идет существенно иначе — через разрыв О — алкильной связи. При этом (т. е. при отсутствии ионов, сильно действующих своими положительными и отрицательными концами) играет роль напряжение четырехугольного кольца, вследствие которого смещение электронов делает более отрицательным и «эфирный кислород».

В этих условиях действие воды можно представить себе следующим образом (30):

$$\begin{matrix} CH_3—CH—CH_2 \\ HO^{*} \quad O{\cdots}C{=}O \\ H \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3\cdot CH—CH_2COOH \\ | \\ OH^{*} \end{matrix} \qquad (30)$$

Меченый кислород оказывается в гидроксильной группе. Возможно, что из-за стерических трудностей в реакции участвует больше чем одна молекула воды, причем чередуются рвущиеся и возникающие связи. Следует иметь в виду, что чередование (31)

$$\begin{matrix} H & & H & & H \\ | & & | & & | \\ O—H & \ldots & O—H & \ldots & O—H \end{matrix} \qquad (31)$$

не является помехой для реакции.

Данные по лактонам подтверждаются опытами с оптически активными β-лактонами.

Процессы, обусловленные образованием связи между карбонильным (отрицательным) кислородом и протонами из H_3O^+, являются общими для ряда реакций. Так, при образовании оксимов, катализируемом кислотами, механизм относится, по-видимому, к тому же типу (32):

$$\begin{matrix} & R\;\;R \\ HO—NH{\cdots}C & \\ H & O \\ H_2O^{+}—H & \end{matrix} \longrightarrow H_3O^{+} + HO—NH—\underset{OH}{\overset{R}{C}}—R \qquad (32)$$

и далее (33)

$$\begin{matrix} & R\;\;R \\ HO—N{\cdots}C & \\ H & O—H \\ H_2O^{+}—H & \end{matrix} \longrightarrow HO—N{=}C\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} + H_2O + H_3O^{+} \qquad (33)$$

В случае действия щелочи шестичленный цикл построен так, что кислород из OH^- связывается с водородом гидроксиламина (34) и (35).

$$\begin{matrix} HO—NH{\cdots}CR_2 \\ H \quad\; O \\ O^{-}—H \end{matrix} \longrightarrow HO—NH—C(OH)R_2 \qquad (34)$$

$$\begin{matrix} HO—N{\cdots}CR_2 \\ H \quad\; O—H \\ O—H \end{matrix} \longrightarrow HO—N{=}CR_2 + OH^{-} + H_2O \qquad (35)$$

В указанных реакциях с участием H_3O^+ и OH^- есть общая черта, заключающаяся в том, что активный комплекс, в котором чередуются рвущиеся и возникающие связи, образуется легче, если осуществляется чередование зарядов (в ионах или полярных связях). Этот дополнительный электростатический эффект снижает энергию отталкивания и способствует образованию активных циклических комплексов.

Отметим еще, что исследование реакций ангидридов кислот с аминами при помощи меченого O^{18} показало, что карбонильный кислород амида был карбонильным кислородом ангидрида. Эту реакцию легко представить через четырех- или шестичленный комплекс.

Реакции альдегидов

Для реакции Канницаро изотопным методом доказано, что водород переносится непосредственно от одной молекулы альдегида к другой. В зависимости от условий и от реагентов реакция в одних случаях идет по уравнению третьего порядка (второго по альдегиду и первого по гидроксильному иону), в других — по уравнению четвертого порядка (второго по альдегиду и второго по OH^-). Это указывает на возможность разных механизмов. Предполагалось образование карбанионов при присоединении OH^- к реагенту.

Реакции третьего порядка просто укладываются в рамки шестичленного комплекса (36)

$$\begin{array}{ccccc} & & & & O \\ & & & & \| \\ R-CH & \cdots & H & -\!\!+\!\!- & CR \\ \nparallel & & & & \vdots \\ O & \cdots & H & -\!\!+\!\!- & O^- \end{array} \longrightarrow RCH_2OH + RCOO^- \qquad (36)$$

При изменении условий (например, на холоду и без избытка OH^-) активный комплекс может иметь другое строение и приводить к бензоилбензоату (37)

$$\begin{array}{ccc} & & O \\ & & \| \\ C_6H_5-CH & \cdots & C-C_6H_5 \\ \nparallel & & + \\ O & & H \\ \vdots & & \vdots \\ H & -\!\!+\!\!- & O^- \end{array} \longrightarrow C_6H_5CH(OH)COC_6H_5 + OH^- \qquad (37)$$

Гипотеза о промежуточном образовании ионов в этих реакциях, как и при реакции между фенилглиоксалем и OH^- (второй порядок), кажется нам необоснованной. Так, в реакции $C_6H_5COCHO + OH^-$ предполагается образование иона $\underset{\displaystyle O^-}{C_6H_5COCH\overset{}{|}OH}$. Этот продукт перегруппировывается в конечный (38):

$$\begin{array}{c} O \\ \| \\ C_6H_5C \end{array} - \begin{array}{c} OH \\ | \\ CH \\ | \\ O^- \end{array} \longrightarrow C_6H_5 - \begin{array}{c} O^- \\ | \\ CH \end{array} - \begin{array}{c} OH \\ | \\ C \end{array} = O \longrightarrow C_6H_5CH\,(OH)\,COO^- \qquad (38)$$

Как было указано выше, мы полагаем, что эта бимолекулярная реакция идет в один акт по типу перегруппировок.

Для объяснения реакций четвертого порядка Гамметт постулирует

образование двухзарядного карбаниона, что нам кажется маловероятным (39)

$$CH_3CHO + OH^- \rightleftarrows CH_3CH(O^-)OH$$

$$CH_3\cdot CH(OH)(O^-) + OH^- \rightleftarrows CH_3-CH(O^-)_2 + H_2O \qquad (39)$$

и далее (40)

$$CH_3-CH(O^-)_2 + CH(=O)-CH_3 \rightarrow CH_3COO^- + CH_2(O^-)-CH_3$$

$$CH_3CH_2O + H_2O \rightarrow CH_3CH_2OH + OH^- \qquad (40)$$

Мы предлагаем следующий механизм:
первая стадия (41)

$$\begin{matrix} CH_2 \cdots CH \overset{+}{=} O \\ \updownarrow \qquad \qquad \vdots \\ H\cdots O^- \;\text{—+—}\; H \end{matrix} \longrightarrow CH_2{=}CHOH + OH^- \qquad (41)$$

вторая стадия (42)

$$\begin{matrix} H\cdots CH_2 \overset{+}{=} CH-OH \\ \updownarrow \qquad \qquad \vdots \\ {}^-O\cdots H \;\text{—+—}\; CH_2-CHO \end{matrix} \longrightarrow CH_3CHOH(-CH_2-CHO) + OH^- \qquad (42)$$

Это может дать результирующий четвертый порядок.

Если вторая стадия протекает по механизму (43)

$$\begin{matrix} O \text{—+—} H \\ CH \qquad\qquad O \\ CH_2 \cdots CH(CH_3) \end{matrix} \longrightarrow CH_3CH(OH)\cdot CH_2CHO \qquad (43)$$

то это дает, в общем, третий порядок. Дело, следовательно, в конкуренции двух активных комплексов. В обоих случаях в результате акта реакции появляется связь С — С σ вместо СС π; в этом заключается, так сказать, термодинамическое оправдание реакции, но в случае четвертого порядка в активном комплексе осуществляется благоприятное чередование зарядов при наличии реагирующего и регенерируемого иона OH^-.

Реакции между ароматическими альдегидами и алифатическими кетонами в присутствии оснований (реакция Канниццаро, альдольный тип реакций кетона и скрещенные реакции между кетонами и альдегидом могут быть объяснены без ионов разных типов, которые постулируются в разных модификациях от случая к случаю, а при помощи шестичленных активных комплексов. Так, например, реакция Клайзена — Шмидта между кетоном и альдегидом, в которой предполагается образование карбаниона из кетона и OH^-, происходит, вероятно, по следующей схеме (44):

$$\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2 \cdots CH(C_6H_5) \overset{+}{=} O \\ \updownarrow \qquad \qquad \vdots \\ H\cdots O^- \;\text{—+—}\; H \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)OH + OH^- \\ \downarrow \\ C_6H_5COCH{=}CHC_6H_5 \end{matrix} \qquad (44)$$

При этом последняя стадия, приводящая к бензальацетофенону, тоже протекает через шестичленный комплекс.

При альдольной конденсации под действием кислот предполагается образование положительного иона между кетоном и оксониевым ионом (подобно тому, как в рассмотренном выше случае для реакции нужен был отрицательный ион). Мы думаем, что реакция идет без присоединения протона (без разрыва оксониевого иона H_3O^+), а с участием H_3O^+ и его регенерацией в акте реакции (45)

$$(CH_3)_2C(=O\cdots H\cdots \overset{+}{O}H_2)\cdots CH_2(\cdots H)-C(=O)-CH_3 \longrightarrow (CH_3)_2C(OH)CH_2COCH_3 + H_3^+O \qquad (45)$$

Полученное вещество по тому же механизму дает конечный продукт — мезитилоксид (46)

$$(CH_3)_2\cdot C(-O(H)\cdots H\cdots \overset{+}{O}H_2)\cdots CH(\cdots H)-CO-CH_3 \longrightarrow (CH_3)_2C{=}CH-CO-CH_3 \qquad (46)$$

Интересно указать, что в реакциях конденсации ацетальдегида в альдоль или ацетона в диацетон при щелочном катализе постулируется не обычный карбанион — CO — CH_2, хотя, казалось бы, гораздо естественнее, чтобы отрицательный заряд находился на кислороде.

Бензоиновая реакция между альдегидами и CN^- идет по уравнению третьего порядка с образованием α-гидроксикетонов (47):

$$V = k\ (\text{адельгид})^2\ (CN)^-. \qquad (47)$$

Она характеризуется очень малыми предэкспоненциальными членами $7{,}2 \cdot 10^5$ и небольшой энергией активации. Мы полагаем, что процесс идет через следующий активный комплекс (48), (49)

$$C_6H_5-CH(=O\cdots CN\cdots H)\cdots CO\cdot C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5\cdot CH(O^-)\cdot CO\cdot C_6H_5 \qquad (48)$$

или

$$K-CN;\ C_6H_5\cdot CH(=O\cdots K)\cdots C(\cdots H\cdots CN)(=O)\cdot C_6H_5 \qquad (49)$$

Интересно, что реакция не катализируется комплексными цианидами. Узким местом является образование связи C — C, поскольку оба углерода, входящие в карбонильные связи, являются положительными концами диполей. Но, по-видимому, сопряжение C = O с фенильной группой в некоторой мере перемещает плюс от углерода на атомы бензольного кольца. В связи с этим интересно отметить, что если в орто- или пара-положении находятся такие группы, как NO_2, OH, OCH_3 или $N(CH_3)_2$, реакция сильно затрудняется и в некоторых случаях вообще не идет. При рассмотрении этой реакции существенно указать, что не-

обходимо учитывать сопряжение в активном комплексе, который может быть близок к конечному продукту (как в ряде реакций энтропия активного комплекса близка к энтропии конечного продукта). Большую роль играет сопряжение группы C = O, а также C — O^- или C — OH с фенильным кольцом в конечном продукте, а также, вероятно, и в активном комплексе. Такие примеры показательны и в том отношении, что они указывают на относительность и условность деления на нуклеофильные и электрофильные реагенты.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрены механизмы некоторых молекулярных перегруппировок, реакций гидролиза и этерификации и реакций альдегидов.

2. Высказана гипотеза, что эти реакции идут через циклические пяти- и шестичленные активные комплексы. Предложенные механизмы находятся в согласии с кинетическими данными, а также с результатами, полученными методом меченых атомов.

Институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступило
21.VI.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. К. Сыркин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, № 2, № 3.
2. E. R. Alexander, J. Amer Chem. Soc. 69, 289 (1947).
3. A. Lachman, J. Amer Chem. Soc. 45, 1509 (1923).
4. M. Clark, E. Hendley, O. Neville, J. Amer. Chem. Soc. 77, 3280 (1955).
5. M. L. Bender, J. Amer. Soc. 73, 1626 (1951); 75, 5986 (1953); 78 317, 319 (1956); M. L. Bender, R. Stone, Ray S. Dewey, J. Amer. Chem. Soc. 78, 319 (1956).
6. L. P. Hammett, J. Amer. Chem. Soc. 54, 2721 (1932).
7. L. P. Hammett, J. Amer. Chem. Soc. 56, 830 (1934).
8. R. P. Bell, D. A. L. Dowding, J. A. Noble, J. Chem. Soc. 1955, 3106.
9. S. C. Datta, I. N. E. Day, C. K. Ingold, J. Chem. Soc. 1939, 838.
10. C. A. Bunton, E. Comyns, I. Graham, I. R. Quayle, J. Chem. Soc. 1955, 3817.
11. A. C. Rolfe, C. N. Hinshelwood, Trans. Faraday Soc. 30, 935 (1934); R. A. Fairclough, C. N. Hinshelwood, J. Chem. Soc. 1939, 539.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 3

А. В. КИСЕЛЕВ и В. И. ЛЫГИН

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ГИДРООКИСИ МАГНИЯ И ЕЕ ИЗМЕНЕНИЙ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

Прямое электронно-микроскопическое исследование диспергированных образцов катализаторов и адсорбентов на просвет не позволяет производить детальный анализ их пористой структуры в силу большого уплотнения их скелета. При помощи этого метода в лучшем случае можно произвести лишь оценку размеров крупных пор [1—3]. В последнее время для электронно-микроскопического исследования структуры адсорбентов и катализаторов (силикагелей, алюмосиликагелей, пористых стекол, титаногелей) с успехом применяется метод реплик [4—7]. Реплики с крупнопористых адсорбентов и катализаторов передают размеры частиц их скелета, характер упаковки частиц и позволяют в ряде случаев производить оценку величины поверхности адсорбентов и катализаторов.

В случае таких ксерогелей, как силикагели, алюмосиликагели и титаногели, твердый скелет имеет глобулярную структуру [4—9]. Скелет ряда других активных адсорбентов и катализаторов имеет корпускулярную структуру, частицы которой отличаются от шаровидных. В связи с этим представляет определенный интерес исследование пористой структуры гидроокиси магния и продуктов ее термических превращений — типичных кристаллических катализаторов и адсорбентов [10].

Электронно-микроскопическое исследование структуры гидроокиси магния и ее изменений при термической обработке проводилось методом просвечивания после диспергирования препарата и нанесения его на поддерживающую подложку [11, 12]. Однако нагревание препарата под действием электронного пучка приводит к частичному превращению гидроокиси в окись магния, а диспергирование образца разрушает первоначальную структуру адсорбента. Вместе с тем для характеристики каталитических и адсорбционных свойств как исходной, так и термически обработанной гидроокиси необходимо изучение макропористости неразрушенного скелета, поскольку характер макропор определяет скорость подвода в зону реакции реагирующих веществ. В связи с этим, наряду с исследованием гидроокиси магния в диспергированном состоянии, нами проведено изучение макропористой структуры образцов гидроокиси и продуктов ее термического разложения при помощи угольных реплик.

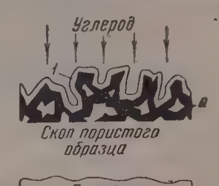
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

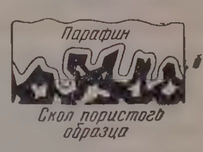
О б ъ е к т ы и с с л е д о в а н и я. В работе [13] были исследованы адсорбционным методом пористая структура образца широкопористой гидроокиси магния и продуктов ее термической обработки в вакууме. Исходный образец гидроокиси, прогретый в вакууме при 200°, являлся однородно широкопористым; при прогреве его при 350° благодаря дегидратации в стенках крупных пор возникало множество мелких трещин, и образец становился бидисперсным. При 500° эти трещины начали спекаться без изменения крупных пор. При 1000° началось сужение широких

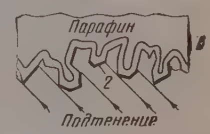
пор, которое усиливалось при 1400°. Образцы, прокаленные при 1000 и 1400°, благодаря спеканию возникших при дегидратации тонких трещин, снова оказались однородно дисперсными — однородно широкопористыми. Для электронно-микроскопического исследования были взяты из этой серии три образца: исходный однородно широкопористый образец гидроокиси магния, откачанный при 200°, и однородно широкопористые образцы окиси магния, откачанные при 1000 и 1400°.

М е т о д и к а э л е к т р о н н о - м и к р о с к о п и ч е с к о г о и с с л е д о в а н и я. Диспергирование исходного образца гидроокиси производилось при растирании его в ступке в водной среде. Полученная таким образом суспензия препарата наносилась и высушивалась на коллодиевой подложке. Препараты подтенялись хромом в вакууме 10^{-4} *мм*.

Пористая структура неразрушенных образцов изучалась при помощи угольных реплик. Приготовление угольных реплик встречает ряд препаративных трудностей, поскольку отделение реплики путем растворения вещества образца в высокоагрессивной среде, вылавливание угольной пленки петлей, промывка и помещение ее на объектную сеточку связаны с весьма кропотливыми операциями, приводящими часто к разрыву или деформации угольной пленки. Эти трудности особенно возрастают в случае приготовления реплик с пористых тел, имеющих всегда неоднородный рельеф поверхности. Для приготовления угольных реплик с образцов окиси магния мы применили разработанную нами ранее методику получения угольных реплик с пористых тел [7, 14]. Последовательность производимых при этом операций приготовления угольной реплики с пористого образца представлена на фиг. 1.







Фиг. 1. Последовательность операций приготовления угольных реплик с пористых тел:

а — нанесение на объект угольной пленки (*1*); *б* — укрепление угольной пленки парафином и *в* — подтенение угольной пленки металлом (*2*) после растворения объекта

Угольная пленка наносится на скол исследуемого образца путем термического распыления углерода под колоколом вакуумной установки для препарирования (ВУП) в вакууме 10^{-3} *мм* (фиг. 1, *а*). Для предотвращения деформации угольной реплики при ее отделении реплика укрепляется парафином (фиг. 1, *б*) после охлаждения образца с угольной пленкой путем погружения поверхности образца, покрытой угольной пленкой, в каплю расплавленного парафина. Предварительное охлаждение образца предотвращает возможность проникновения парафина в его поры. Реплики подтеняются хромом (фиг. 1, *в*) в вакууме 10^{-4} *мм* после растворения вещества образца в плавиковой кислоте. Растворение укрепляющего реплику парафина производится в толуоле. Съемка реплик и образцов на просвет производилась в электронном микроскопе УЭМ-100 при напряжении 60 kV. При исследовании пористой структуры образцов производилась стереосъемка реплик, позволяющая наблюдать пространственное расположение различных частей объекта и тем самым делать более полные заключения о характере пористости и форме пор.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 и 3 приведены микрофотографии на просвет исходной гидроокиси магния в диспергированном состоянии. Из этих микрофотографий следует, что скелет исходной гидроокиси магния составлен из отдельных пластинок. В ряде образцов (фиг. 2) такие пластинки имеют строго гексагональную форму в соответствии с кристаллической структурой гидроокиси магния. В других случаях такая форма пластин несколько искажена (фиг. 3).

Наблюдаемое на фиг. 2 и 3 полное разрушение пористого скелета гидроокиси магния при растирании ее в водной среде до первичных частиц указывает на рыхлую упаковку этих первичных частиц — пластин гидроокиси в скелете пористого тела — и на сравнительно слабую связь их друг с другом. В силу этого раскалывание зерна образца исходной широкопористой гидроокиси должно происходить в основном за счет разрыва скелета в месте контакта отдельных пластин. Наблюдаемый в этом случае на микрофотографии угольной реплики (фиг. 4) скол является как бы «срезом», выявляющим характер расположения пластин гидроокиси и форму пор между ними. Раскрытию формы пор такого скола помогает стереосъемка реплик, позволяющая наблюдать поры в трех измерениях. При рассматривании в стереоскоп стереомикрофотографии угольной реплики со скола широкопористой гидроокиси (фиг. 5) наблюдается развитая сеть сообщающихся капиллярных пор — зазоров между пластинками. При этом наблюдаются как продольные сечения капилляров, расположенных в плоскости скола, так и поперечные сечения капилляров, уходящих в глубь скелета. Такие поры образовались, по-видимому, в процессе формирования структуры этого адсорбента, и служили каналами, по которым при сушке выделялись пары испаряющейся изнутри скелета жидкости.

Поперечные сечения такого рода пор могут быть непосредственно измерены на микрофотографии (фиг. 4 и 5). Размеры их лежат в пределах от 100 до 600 Å. Наиболее часто встречаются поры размером ~400 Å. Эта величина размера пор весьма близка к величине 450 Å, определенной из кривой распределения пор по размерам, полученной из адсорбционных данных [13].

На стереомикрофотографии (фиг. 6) представлены реплики, полученные с образца, прокаленного в вакууме при 1000°. Как видно из фиг. 6, прокаливание гидроокиси при температуре 1000° приводит к заметному уплотнению первоначальной структуры. На этой микрофотографии наиболее часто наблюдаются поры размером 300—350 Å. Адсорбционное исследование дает в этом случае для размера пор в максимуме кривой распределения величину 400 Å.

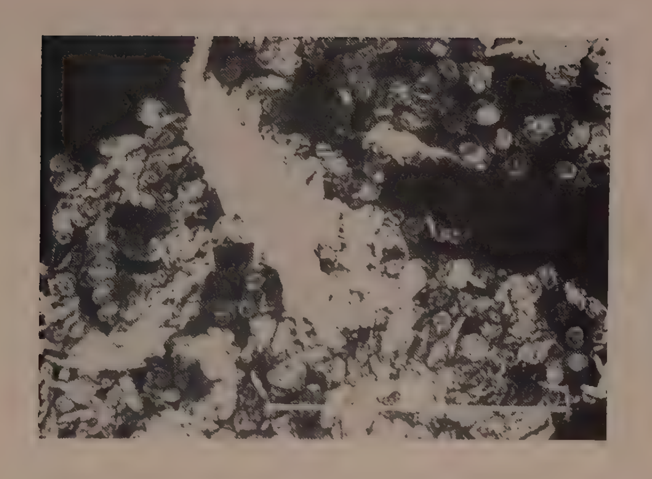
Зная размеры пластин скелета гидроокиси магния, можно произвести расчет их поверхности на 1 *г* образца по формуле

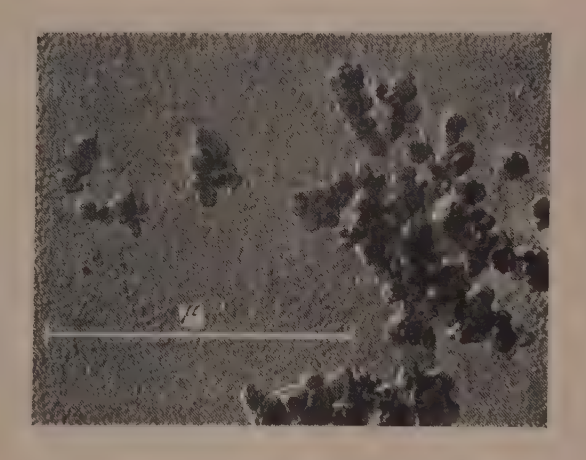
$$s = \frac{2(R+L)}{\delta RL},$$

где L — толщина пластин; R — радиус пластин; δ — плотность вещества адсорбента. Толщина пластин в расчетах определялась на микрофотографии угольной реплики (фиг. 4) и принималась для всех пластин одинаковой и равной приблизительно 100 Å. Плотность гидроокиси магния в расчетах принималась равной 2,39 *г/см*³. Получаемая при этом поверхность образца гидроокиси при приближенном учете распределения пластин по размерам составляет ~110 *м*²/*г*.

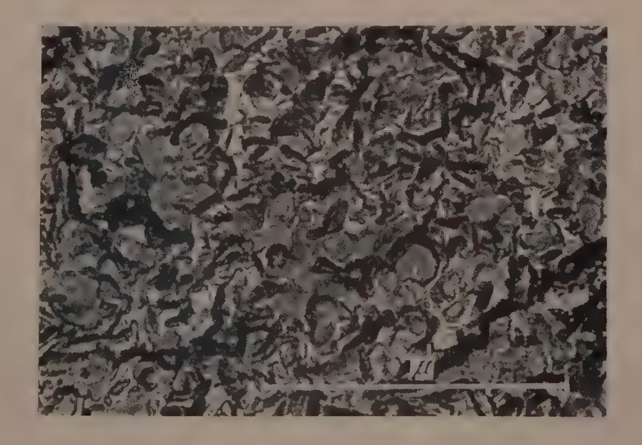
Размеры пластин образца, прокаленного при 1000°, были определены на стереомикрофотографии фиг. 6. Полное превращение гидроокиси в окись магния в результате прокаливания ее при 1000° было подтверждено нами съемкой в том же электронном микроскопе УЭМ-100 электронограмм диспергированных препаратов этого образца. При значении плотности окиси магния $\delta = 3{,}65$ *г/см*³ оценка поверхности такого образца по приведенной выше формуле дает 80 *м*²/*г*. Сравнение полученных таким образом данных с данными проведенного ранее адсорбционного исследования этих образцов [13] приведено в таблице.

Из таблицы следует, что величины удельных поверхностей и размеров пор, как исходной, так и прокаленной при 1000° гидроокиси магния, находятся в соответствии с величинами, полученными адсорбционным





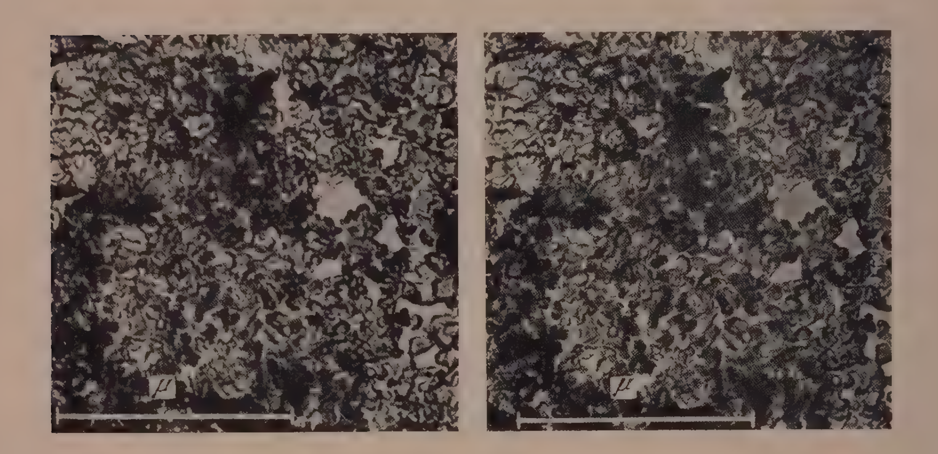
Фиг. 2 и 3. Микрофотографии диспергированных образцов гидроокиси магния × 45 000



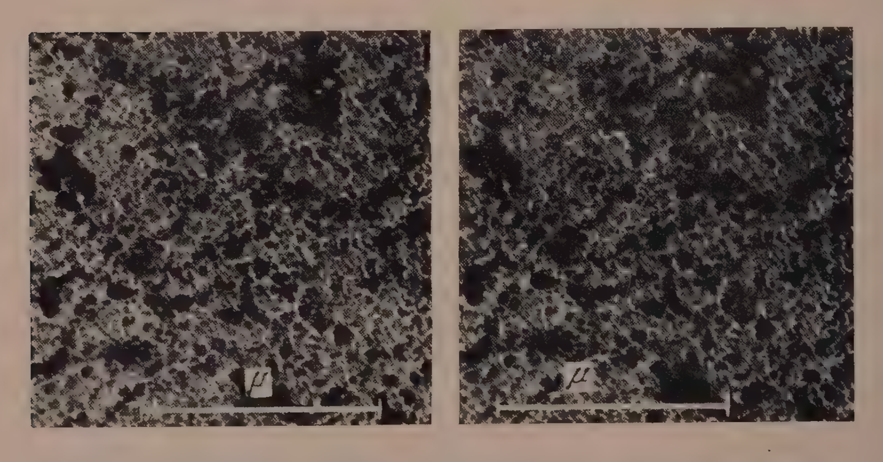
Фиг. 4. Микрофотография угольной реплики с широко пористой гидроокиси магния × 45 000



Фиг. 5. Стереомикрофотография угольной реплики с широкопористой гидроокиси магния ×30 000



Фиг. 6. Стереомикрофотография угольной реплики с широкопористой гидроокиси магния, прокаленной при 1000°, ×30 000



Фиг. 7. Стереомикрофотография угольной реплики с широкопористого образца гидроокиси магния, прокаленного при 1400°, ×30 000

Таблица

Сопоставление структурных характеристик однородно широкопористых образцов исходной гидроокиси магния и окиси магния, полученной прокаливанием в вакууме исходного образца гидроокиси магния

Температура прокаливания в вакууме в °C	Диаметр пластин в Å	Толщина пластин в Å	Удельная поверхность в $м^2/г$			Размеры пор в Å	
			электронно-микроскопический метод	адсорбционный метод		электронно-микроскопический метод	адсорбционный метод
				поверхность скелета	поверхность пленки		
200	~750	~100	~110	70	65	~400	450
1000	~500	~100	~80	120	65	~300	400

методом. Соотношение поверхностей, рассчитанных из размеров пластин по электронно-микроскопическим данным, с адсорбционными данными указывает на рыхлую упаковку первичных пластин в скелете исходной гидроокиси, в результате чего в этом образце блокируется у мест контакта только около трети поверхности этих пластин. Прокаливание в вакууме исходного образца при температуре 1000° приводит к уплотнению первоначальной структуры (диаметр пор уменьшается до 300—350 Å). Однако пластинчатый характер структуры, как видно из фиг. 6, в основном сохраняется. Благодаря тому, что спекание трещин в пластинах, образующих скелет этого образца, при 1000° еще не закончилось [13], адсорбирующая поверхность его больше поверхности, вычисленной из размеров пластин по электронно-микроскопическим данным. Последняя более близка к поверхности адсорбционной пленки, образующейся к началу гистерезиса, когда тонкие трещины уже заполнены адсорбированной жидкостью. Сохранение пластинчатого характера скелета образца, прокаленного при 1000°, показывает, что наблюдаемое при адсорбционных измерениях [13, 15] изменение удельной поверхности гидроокиси при прокаливании в интервале температур 200—1000° связано в основном с перестройкой кристаллической структуры в н у т р и пластин гидроокиси без существенного изменения ф о р м ы этих пластин и образованного ими широкопористого скелета. Таким образом, электронно-микроскопическое исследование подтверждает сделанные на основании адсорбционного исследования [13] выводы о характере возникновения и исчезновения бидисперсной структуры при термическом разложении в вакууме широкопористой гидроокиси магния.

Совершенно другой характер структуры поверхности скола наблюдается на стереомикрофотографии образца гидроокиси, прокаленной при 1400° (фиг. 7). В отличие от микрофотографий реплик с образцов, прокаленных при 200 и 1000° (фиг. 5 и 6), передающих в основном пластинчатый характер структуры скола, на стереомикрофотографии фиг. 7 наблюдается чрезвычайно рыхлый скол, и пластины уже не выявляются. Объясняется это, по-видимому, наступающим при таких температурах спеканием отдельных пластин образца и значительным ростом внутри этих пластин кристаллитов окиси магния, в результате чего раскалывание сопровождается уже разрывом самих пластин. Вместе с тем из приведенной на фиг. 7 микрофотографии следует, что общий характер макропористости скелета сохраняется и для этой температуры прокаливания.

Этот вывод также находится в соответствии с результатом адсорбционного исследования, которое показало, что размеры пор в образце, прокаленном в вакууме при 1400°, значительно уменьшились (примерно до 250 Å), но структура осталась однородной.

Сопоставление полученных в этой работе электронно-микроскопических данных с адсорбционными [13] сделано в статье [16].

ВЫВОДЫ

1. При помощи электронного микроскопа методом угольных реплик изучена пористая структура исходного образца однородно широкопористой гидроокиси магния, прокаленной при 200°, и полученных из нее прокаливанием при 1000 и 1400° образцов окиси магния.

2. Скелет гидроокиси магния имеет корпускулярную структуру, состоит из кристаллитов пластинчатой формы. При прокаливании до 1000° пластинчатый характер частиц скелета исходной гидроокиси магния еще сохранился. Прокаливание при 1400° привело к сильному спеканию скелета.

3. На основании электронно-микроскопических данных произведена оценка удельной поверхности и размеров пор исходного и прокаленного при 1000° образца. Результаты находятся в соответствии с полученными ранее адсорбционным методом.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова и
Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
8.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. В. Радушкевич и В. М. Лукьянович, Ж. физ. химии 24, 21 (1950).
2. С. П. Жданов, Докл. АН СССР 82, 181 (1952).
3. Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, С. М Камакин, А. В. Киселев, В. М. Лукьянович, И. Е. Неймарк и Р. Ю. Шенфайн, Докл. АН СССР 76, 855 (1951).
4. Е. А. Леонтьев и В. М. Лукьянович, Докл. АН СССР 103, 1039 (1955).
5. А. В. Киселев, Е. А. Леонтьев, В. М. Лукьянович и Ю. С. Никитин, Ж. физ. химии. 30, 2149 (1956).
6. А. В. Киселев, В. И. Лыгин, И. Е. Неймарк, И. Б. Слинякова и Чэнь Вэнь-хан, Коллоидн. ж. 20, 52 (1958).
7. В. И. Лыгин, Заводск. лаборатория 24, 312 (1958).
8. А. В. Киселев Докл. АН СССР 98, 427 (1954).
9. А. В. Киселев, Сб., «Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции», Изд. МГУ, 1957, стр. 99.
10. В. А. Дзисько, Гетерогенный катализ в химической промышленности, Госхимиздат, М., 1953.
11. W. Feitknecht, H. Studer, Kolloid.-Z. 115, 19 (1949).
12. W. R. Eubank, J. Amer. Ceram. Soc. 34, 225 (1951).
13. А. В. Киселев, И. Е. Неймарк, Д. П. Пошкус и М. А. Пионтковская, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1959, 230.
14. В. И. Лыгин и Чэнь Вэнь-хан, Ж. физ. химии 32, 465 (1958).
15. S. J. Gregg, R. K. Packer, J. Chem. Soc. 1955, 51.
16. А. В. Киселев, Сб. The Structure and Properties of Porous Materials, London, 1958, 195.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1959, № 3

К. Е. КРУГЛЯКОВА и Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ПРОПАНА

Процессы окисления углеводородов являются хорошим примером сложного цепного процесса, состоящего из многих макроскопических стадий. Эти стадии, каждая из которых представляет собой совокупность большого числа элементарных процессов, приводят к образованию в системе разнообразных конечных и сравнительно устойчивых молекулярных промежуточных продуктов. Макроскопические стадии могут быть сопряженными, параллельными (независимыми), последовательными, в том числе и разделяющимися во времени и т. п. Таким образом, выяснение механизма окисления углеводородов и создание на этой основе новых принципов регулируемого проведения процесса окисления представляет весьма сложную задачу.

При современном состоянии методов изучения элементарных процессов и обнаружения активных центров цепных реакций (свободных атомов и радикалов) мы не располагаем достаточными сведениями о детальном механизме сложных цепных реакций окисления углеводородов. Наряду с этим макроскопические стадии и молекулярные промежуточные продукты доступны и сейчас для научного исследования. В то же время, как мы неоднократно подчеркивали [1], знание макроскопического механизма позволяет предлагать приемы эффективного управления процессами окисления.

В настоящей работе сделана попытка выяснения при помощи кинетических приемов роли в развитии реакции некоторых продуктов окисления — ацетальдегида, метилового спирта, уксусной кислоты. Помимо этого экспериментально исследуется вопрос о природе предельного выхода одного из продуктов (ацетальдегида).

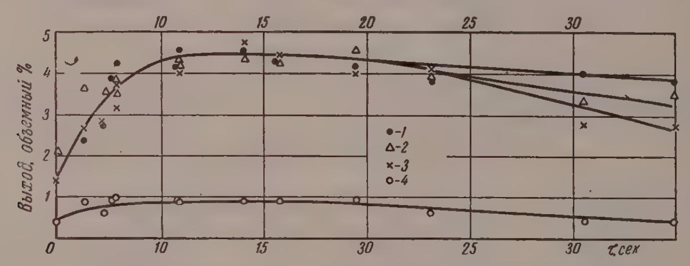
В наших предыдущих работах предельные выходы продуктов удалось связать с существованием начальных макроскопических инициирующих стадий [2]. Предельные выходы продуктов могут также наблюдаться, если в системе имеет место самоторможение продуктами реакции [3,4]. Несомненно также, что должны быть распространены случаи, когда предельные (максимальные) выходы продуктов обязаны динамическому равновесию двух процессов — образования и расходования того или иного промежуточного продукта. В теоретическом аспекте для цепных реакций этот последний вопрос был рассмотрен недавно Ениколопяном [5] на основе теории вырожденно разветвленных процессов Семенова [5—8].

Ряд данных, полученных в последнее время, указывает, что, если динамическое равновесие в отношении процессов образования и расходования промежуточных продуктов и имеет место при окислении углеводородов, то это равновесие особого рода. В самом деле, случай, рассмотренный Ениколопяном, предусматривает, что на пределе процессы образования и расходования промежуточного продукта идут с наибольшими скоростями. В общем же виде этого сказать нельзя, поскольку в некоторых наших предыдущих работах (окисление н. декана в жидкой фазе) было замечено, что во многих случаях одновременно с установлением предельной концентрации промежуточных продуктов наблюдается также прекращение рас-

ходования исходного горючего. Следовательно, в системе не может быть обеспечена высокая скорость образования промежуточного продукта. Казалось бы, что в этом случае, когда прекратилось поступление промежуточного продукта, мы должны были бы наблюдать быстрое его выгорание. Однако на опыте этого не наблюдается. Поэтому возникает разумное предположение о том, что по ходу развития процесса происходит затормаживание, как процесса образования, так и процесса расходования промежуточного продукта. В настоящей работе эта последняя точка зрения подтверждается опытами с промежуточным продуктом — ацетальдегидом, меченным радиоуглеродом ($CH_3C^{14}HO$), а также установлением факта прекращения расходования исходных веществ с момента установления предельной концентрации промежуточного продукта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование добавок промежуточных продуктов на реакцию окисления пропана изучалось в сосуде из молибденового стекла с насадкой из того же стекла при температуре 346°. Схема установки и методика проведения процесса были описаны нами в предыдущем сообщении [9]. Кроме указанных ранее продуктов, анализировались спирты методом окисления хромовой смесью в кислой среде [10, 11] с предварительным отделением их от альдегидов и других продуктов [12] и пропан поглощением абсолютным этиловым спиртом. В условиях наших опытов высшие спирты отсутствовали. Сосуд имел свободный объем 90 *мл*. Добавки ацетальдегида, метилового спирта и уксусной кислоты давались в исходную смесь.



Фиг. 1. Кинетические кривые образования продуктов реакции при окислении равномолекулярной смеси пропана с кислородом (346°):

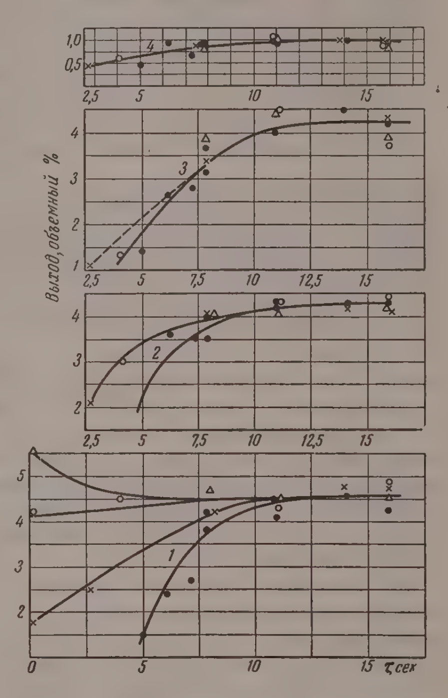
1 — ацетальдегида; *2* — формальдегида; *3* — метилового спирта; *4* — органических кислот

На фиг. 1 представлены кинетические кривые образования промежуточных продуктов: ацетальдегида, формальдегида, метилового спирта и органических кислот. В наших условиях опыта (материал реактора и состояние его поверхности, температура, давление) оказывается, что пропан расходуется на образование ацетальдегида, формальдегида и метилового спирта практически в одинаковых количествах. При этом следует иметь в виду, что одна молекула пропана при окислении в формальдегид и метиловый спирт дает по 3 молекулы этих продуктов, а при окислении в ацетальдегид 1,5 молекулы.

Из фиг. 1 видно, что примерно через 10 сек. после начала реакции устанавливается некоторое постоянное значение концентрации всех перечисленных продуктов окисления.

Влияние добавок ацетальдегида на кинетику образования промежуточных продуктов показано на фиг. 2. Были применены добавки ацетальдегида в количествах 1,78, 4,3 и 5,5% к объему пропана. Отчетливо видно, что добавки ацетальдегида увеличивают скорость образования этого продукта, но не оказывают влияния на величину предельной концентра-

ции ацетальдегида. Кроме того, создается впечатление, что в данном случае мы имеем дело с обычным динамическим равновесием процессов образования и расходования ацетальдегида. Особенно это видно из опытов с добавкой ацетальдегида в количествах, превышающих предельную концентрацию. При этом в ходе реакции концентрация альдегида уменьшается до предельной. Как будет показано ниже, к моменту достижения предельной концентрации промежуточного продукта устанавливается постоянство удельной активности ацетальдегида. Следовательно, с этого момента процессы образования и расходования ацетальдегида идут с весьма малыми скоростями. Анализ исходных веществ также подтверждает этот вывод. Таким образом добавленный ацетальдегид вовлекается в реакцию только в тот период времени, когда в системе вообще развивается цепной процесс окисления. Активные центры, возникающие в ходе этого процесса, вовлекают в реакцию также и добавленный продукт.



Фиг. 2. Влияние добавок ацетальдегида [1,78% (×), 4,3% (○), 5,5% (Δ)] на кинетику образования ацетальдегида (*1*), формальдегида (*2*), метилового спирта (*3*), органических кислот (*4*)

Было также изучено влияние добавок ацетальдегида на поведение других промежуточных продуктов реакции: формальдегида, метилового спирта, органических кислот. Результаты опытов представлены на фиг. 2. Видно, что добавки ацетальдегида практически не влияют на скорости образования органических кислот. Скорость образования формальдегида и метилового спирта несколько увеличивается. На величинах предельных концентраций этих продуктов добавки ацетальдегида не сказываются.

В таблице показано влияние добавок метилового спирта (2,7%) и уксусной кислоты (0,28%) на выход этих веществ в продуктах реакции. Как видно из таблицы, количество метилового спирта и органической кислоты суммируется с теми количествами, которые образуются в результате реакции. Это позволяет предположить, что в условиях наших опытов не происходит дальнейшего превращения ни метилового спирта, ни органической кислоты.

Таким образом, единственным продуктом, добавки которого сказываются на кинетике образования других продуктов, является ацетальдегид. Это и неудивительно, коль скоро по данным Штерна ацетальдегид обуславливает вырожденное разветвление при окислении пропана, давая свободные радикалы CH_3CO и HO_2 по элементарной реакции:

$$CH_3CHO + O_2 \rightarrow CH_3CO + HO_2;$$
$$CH_3CO + C_3H_8 \rightarrow CH_3CHO + C_3H_7.$$

Для выяснения природы предельной концентрации ацетальдегида был применен метод меченых атомов [13]. Ацетальдегид, меченый радиоуглеродом в карбонильной группе, использовался Нейманом и Феклисовым при изучении поведения ацетальдегида в реакции окисления бутана

Таблица

Влияние добавок CH_3OH и CH_3COOH на выход метилового спирта и органических кислот

Время контакта в секундах	Добавка	Содержание в % на исходный пропан		Время контакта в секундах	Добавка	Содержание в % на исходный пропан	
		в исходной смеси	в продуктах реакции			в исходной смеси	в продуктах реакции
11	CH_3OH	0	4,6	11	CH_3COOH	0	0,81
		2,7	7,8			0,28	1,2
15,8		0	4,5	15,8		0	0,80
		2,7	7,6			0,28	1,05

[14], а также в работе Неймана с сотрудниками при изучении реакции окисления пропилена [15]. Мы синтезировали ацетальдегид, меченый в карбонильной группе, по методу, разработанному Феклисовым [16], исходя из меченой в карбонильной группе уксусной кислоты по схеме:

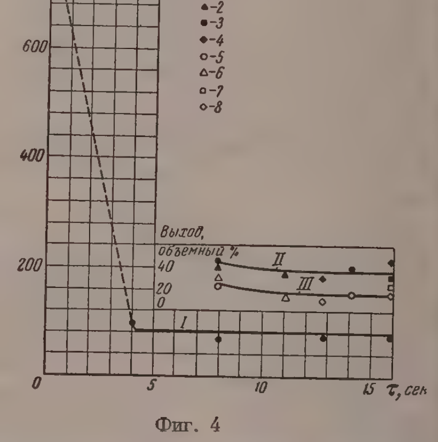
$$CH_3C^{14}OOH \xrightarrow[H_2SO_4]{C_2H_5OH} CH_3C^{14}OOC_2H_5 \xrightarrow{LiAlH_4} LiAl(CH_3C^{14}H_2O)_4 \xrightarrow{C_2H_5OH}$$

$$\rightarrow CH_3C^{14}H_2OH \xrightarrow[H_2SO_4]{K_2Cr_2O_7} CH_3C^{14}\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{smallmatrix}.$$

Очищенный и перегнанный меченый ацетальдегид добавлялся к эквимолекулярной смеси пропана с кислородом в количестве 4,0% (на пропан) с удельной активностью его димедонового производного, равной `00 *имп/мин·мг*.

В продуктах реакции мы опреeляли концентрации ацетальдегида, формальдегида, органических кислот, CO, CO_2, C_nH_{2n}, O_2, C_3H_8. Изменение концентрации ацетальдегида по ходу реакции при добавке 4,0% меченого ацетальдегида в исходную смесь ничем не отличается от полученной ранее кинетической кривой при добавке немеченого ацетальдеги-

Фиг. 3



Фиг. 4

Фиг. 3. Влияние добавки меченого ацетальдегида (4,0%) (*1*) на кинетику образования ацетальдегида (*2*)

Фиг. 4. Изменение удельной активности ацетальдегида (*I*) и расходования исходных веществ *II*, *III*:

пропана [без добавок (*1*)· с добавками —2,7% CH_3OH (*2*); 5,5% ацетальдегида (*3*); 4,0% меченого ацетальдегида (*4*)]; кислорода [без добавок (*5*); с добавками: 2,7% CH_3OH (*6*); 5,5% ацетальдегида (*7*); 4,0% меченого ацетальдегида (*8*)]

да (фиг. 3, кривая *1*,*2*). Определялась также удельная активность продуктов ацетальдегида и формальдегида в виде тщательно очищенных перекристаллизацией димедоновых производных и CO, CO_2 в виде $BaCO_3$.

Общая активность измерялась при помощи торцового счетчика. Из сравнения кинетической кривой образования ацетальдегидов (фиг. 3, кривая *1*) и изменения удельной активности его димедонового производного (фиг. 4, кривая *1*) видно, что резкое изменение удельной активности приходится на первые 5 сек. протекания реакции, когда, по-видимому, происходит образование и расходование ацетальдегида с большой скоростью. При дальнейшем течении реакции устанавливается постоянное значение удельной активности ацетальдегида. На фиг. 4 приведены кинетические кривые расходования O_2 и C_3H_8, полученные параллельно с опытом с добавкой меченого ацетальдегида. Отчетливо видно, что постоянство расходования пропана и кислорода соответствует постоянству удельной активности ацетальдегида, что убедительно говорит за то, что здесь происходит резкое торможение как процесса образования, так и процесса расходования промежуточного продукта.

Время установления постоянного значения удельной активности ацетальдегида соответствует времени достижения предельной концентрации ацетальдегида и моментам прекращения расходования O_2 и C_3H_8. Этот факт позволяет сделать вывод о том, что предел по концентрации ацетальдегида не связан с динамическим равновесием в обычном смысле, так как в этом случае мы имели бы уменьшение удельной активности в период постоянства концентрации ацетальдегида. Очевидно, что с момента установления предельной концентрации ацетальдегида происходит резкое затормаживание как процесса его образования, так и расходования. Отсутствие активности в димедоновых производных формальдегида подтверждает вывод о том, что последний образуется не из ацетальдегида, а независимым путем. Значение удельной активности окиси углерода $\alpha \doteq 125$ *имп/мин·мг* и CO_2 (132 *имп/мин·мг*) говорит за то, что CO и CO_2 образуются не только из ацетальдегида, но и другими путями.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Полученные экспериментальные данные позволяют нам высказать предположение о том, что по ходу процесса происходит затормаживание как процесса образования, так и процесса расходования промежуточного продукта. Это, по-видимому, можно объяснить взаимодействием промежуточных продуктов с радикалами цепи с образованием менее активных центров, обеспечивающих торможение.

Вопрос о возможности торможения цепной разветвленной реакции каким-либо из конечных продуктов реакции был рассмотрен одним из нас [1]. Денисов [17] и Ениколопян [18] разобрали вопрос о торможении реакции (уменьшение длины цепи) в результате взаимодействия радикалов цепи со стабильными промежуточными продуктами. Ениколопян для случая уменьшения длины цепи по мере накопления промежуточных продуктов приводит следующую иллюстративную схему:

0. $RH + O_2 \rightarrow R + HO_2$
1. $R + O_2 \rightarrow ROO$
2. $ROO \rightarrow A + R'O$
3. $R'O + RH \rightarrow B + R$
4. $R'O + A \rightarrow B + R''$
5. $R'' + B \rightarrow ROO$
6. $ROO \rightarrow$ гибель.

Автор считает, что уменьшение длины цепи есть результат превращения активного радикала, например $R'O$, в его схеме, в малоактивный, например RO_2, в результате реакции $R'O$ с промежуточным продуктом (4, 5). Такая реакция сама по себе не может дать значительного торможения. Уменьшение скорости расходования углеводорода достигается в этом случае лишь за счет того, что вместо молекул углеводорода в неко-

торых звеньях цепи расходуются промежуточные продукты. Поскольку каждая молекула промежуточного продукта образуется из RH, то на этом пути можно уменьшить скорость расходования RH самое большее в 2 раза.

Ениколопяну все же удалось получить значительные торможения процесса, однако лишь за счет введения в схему обратной стадии превращения радикала RO_2 в промежуточные продукты. Реакции (4) и (5) в его схеме

$$4.\ R'O + A \rightarrow B + R''$$

$$5.\ R'' + B \rightarrow ROO$$

в сумме дают реакцию $R'O + A \rightarrow ROO$, обратную реакции (2):

$$2.\ ROO \rightarrow A + R'O$$

Именно за счет обратимости одна молекула промежуточного продукта предотвращает превращение большого числа молекул. В общем виде представление об обратимости является маловероятным, так как требует совпадения констант прямой и обратной реакций, что может произойти в каком-либо редком частном случае.

Наблюдаемые на опыте значительные торможения можно получить за счет реакции радикала с промежуточным продуктом с заменой малоактивного радикала цепи (радикала, на котором осуществляется обрыв цепи) на еще менее активный радикал. Этот вопрос был рассмотрен Денисовым [17]. Используя этот принцип, мы можем охарактеризовать интересующий нас процесс следующей схемой, из которой однозначно следует наблюдаемый на опыте эффект торможения.

(0) $RH + O_2 \rightarrow R + HO_2$ — зарождение цепи (W_0)

(1) $R + O_2 \rightarrow RO_2$ (k_1)

(2) $RO_2 \rightarrow A + R'O$ (k_2) } развитие цепи

(3) $R'O + RH \rightarrow ROH + R$ (k_3)

(4) $A + R'O \rightarrow R''$ — образование малоактивного радикала R'' (k_4)

(5) $R'' \rightarrow A' + R'O$ — реакция продолжения цепи с участием малоактивного радикала (k_5)

(6) $RO_2 \rightarrow$ обрыв цепи (k_6)

(7) $R'' \rightarrow$ обрыв цепи (k_7)

Мы предполагаем, что гибель обоих радикалов происходит с одинаковой скоростью $k_6 = k_7$.

Выпишем уравнения для скоростей образования активных центров:

$$\frac{d(R)}{dt} = W_0 + k_3 (RH)(R'O) - k_1 (O_2)(R);$$

$$\frac{d(RO_2)}{dt} = k_1 (O_2)(R) - k_2 (RO_2) - k_6 (RO_2);$$

$$\frac{d(R'O)}{dt} = k_2 (RO_2) - k_3 (RH)(R'O) - k_4 (A)(R'O) + k_5 (R'');$$

$$\frac{d(R'')}{dt} = k_4 (A)(R'O) - k_5 (R'') - k_6 (R'').$$

Полагая концентрации радикалов стационарными и приравнивая их производные нулю, находим выражения для концентрации их через концентрации исходных веществ.

Напишем уравнение для скорости расходования кислорода:

$$-\frac{d(O_2)}{dt} = k_1 (O_2)(R).$$

Подставим значение (R) и найдем выражение для $\frac{d(O_2)}{dt}$

$$R = \frac{W_0 (a_3 + \gamma (A))\beta}{(a_3 k_6 + \gamma\beta (A))\, a_1},$$

где

$$a_3 = k_3\,(\mathrm{RH});\ \ a_1 = k_1\,(\mathrm{O_2}),$$

$$\gamma = k_4 - k_5\alpha;$$

$$\alpha = \frac{k_4}{k_5 + k_6};$$

$$\beta = k_2 + k_6;$$

$$-\frac{d\,(\mathrm{O_2})}{dt} = \frac{W_0\beta\,(a_3 + \gamma\,(\mathrm{A}))}{a_3k_6 + \gamma\beta\,(\mathrm{A})}.$$

Уже это выражение показывает, что мы имеем падение скорости реакции по мере накопления промежуточного продукта (A).

Уравнение для скорости промежуточного продукта (A) имеет вид:

$$\frac{d\,(\mathrm{A})}{dt} = k_2\,(\mathrm{RO_2}) - k_4\,(\mathrm{A})\,(\mathrm{R'O}).$$

Подставим $(\mathrm{RO_2})$ и $(\mathrm{R'O})$:

$$\mathrm{RO_2} = \frac{W_0\,(a_3 + \gamma\,(\mathrm{A}))}{a_3k_6 + \gamma\beta\,(\mathrm{A})};\ \ \mathrm{R'O} = \frac{k_2W_0}{a_3k_6 + \gamma\beta\,(\mathrm{A})},$$

и получим для $\frac{d\,(\mathrm{A})}{dt}$: $\frac{d\,(\mathrm{A})}{dt} = \frac{k_2W_0\,(a_3 - k_5\alpha\,(\mathrm{A}))}{a_3k_6 + \beta\gamma\,(\mathrm{A})}$.

Максимальное количество (A) получим из $\frac{d\,(\mathrm{A})}{dt} = 0$

$$A_{\max} = \frac{a_3\,(k_5 + k_6)}{k_4k_5}.$$

Подставляя это значение в выражение для скорости расходования кислорода, получим:

$$-\frac{d\,(\mathrm{O_2})}{dt} = W_0\left(1 + \frac{k_2}{k_6}\right)\frac{1 + \frac{k_6}{k_5}}{1 + \frac{k_6}{k_5} + \frac{k_2}{k_5}}.$$

Отсюда ясно видно, что сильное торможение процесса мы получим, если $\frac{k_2}{k_5}$ будет иметь большое значение, что возможно, если радикал R″ будет весьма малоактивным (малое значение константы k_5). Полученное нами выражение для скорости расходования кислорода аналогично тому, которое было получено Денисовым для скорости расходования углеводорода [17].

ВЫВОДЫ

1. Добавки ацетальдегида (1,78; 4,3; 5,5%) увеличивают скорость окисления пропана с образованием ацетальдегида, формальдегида, и, по-видимому, метилового спирта. Предельные концентрации продуктов окисления остаются теми же самыми, как и в опытах без добавок. Добавки уксусной кислоты и метилового спирта не влияют на выход их в реакции.

2. Методом меченых атомов показано, что предельная концентрация ацетальдегида связана с особым случаем динамического равновесия, при котором скорости образования и расходования этого продукта резко падают.

3. Для объяснения явления торможения приводится иллюстративная схема с заменой более активного радикала на менее активный за счет реакции промежуточного продукта с радикалом цепи.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
30.V.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Эмануэль, Уч. зап. МГУ, № 174, 101 (1955).
2. Н. М. Эмануэль, Сб. «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности». Изд. АН СССР, М., 1955.
3. Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус и Н. М. Эмануэль, Ж. физ. химии 29, 710 (1955).
4. Л. С. Вартанян, З. К. Майзус и Н. М. Эмануэль, Ж. физ. химии 30, 856 (1956).
5. Н. С. Ениколопян, Ж. физ. химии 30, 769 (1956).
6. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Госхимиздат, М.— Л., 1934.
7. Н. Н. Семенов, Z. Phys. Chem. 2, 464 (1930); Ж. физ. химии 3, 4 (1933).
8. Н. Н. Семенов, Успехи химии 20, 673 (1951).
9. К. Е. Круглякова и Н. М. Эмануэль, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 1093.
10. Д. К. Яковцевская, Гигиена, безопасность и патология труда 12, 51 (1931).
11. А. И. Гуляева, В. Ф. Поликарпова и З. К. Ремиз, Анализ продуктов производства дивинила из этилового спирта по способу С. В. Лебедева, Госхимиздат, 1950, стр. 135, 165.
12. С. Костычев, Изв. АН СССР (6), 9, 327 (1915).
13. М. Б. Нейман и Г. И. Феклисов. Докл. АН СССР, 91, 1137 (1953).
14. М. Б. Нейман, Г. И. Феклисов, Ж. физ. химии 30, 1126 (1956).
15. М. Б. Нейман, В. Я. Ефремов, Н. К. Сердюк и А. Ф. Луковников, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 408.
16. Г. И. Феклисов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1953, 587.
17. Е. Т. Денисов, Ж. физ. химии 31, № 7 (1957).
18. Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР 112, 93 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1959, № 3

И. И. ЛЕВИЦКИЙ

О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ В ВЫХОДАХ ОЛЕФИНОВ ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АРОМАТИЗАЦИИ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Каталитическая ароматизация парафиновых углеводородов в присутствии окисных катализаторов всегда сопровождается несколькими реакциями, в которые вступают исходные углеводороды или продукты их превращений. Кроме основной реакции — ароматизации парафинового углеводорода — имеют место реакции дегидрогенизации его до олефинов, крекинга до газообразных углеводородов и распада с образованием углистых отложений на поверхности катализатора и водорода. Известно [1], что термодинамическое равновесие реакций ароматизации гексана и гептана, распада их до угля и водорода или до газообразных углеводородов при 400—500° почти полностью смещено в сторону продуктов этих реакций. Следовательно, глубина этих реакций определяется исключительно их скоростью. Общепринято считать, что глубина дегидрогенизации гексана и гептана в условиях ароматизации также определяется лишь скоростью дегидрогенизации, т. е., что и эта реакция не достигает положения равновесия или близких к нему состояний. Эта точка зрения служит основанием для интерпретации различных закономерностей в выходах олефинов, которые объясняются механизмом ароматизации парафиновых углеводородов (см. ниже). Однако положение о том, что дегидрогенизация парафиновых углеводородов при ароматизации не достигает положения термодинамического равновесия (или близких к нему состояний), очень слабо обосновано и не согласуется с некоторыми фактами.

Из литературы по каталитической ароматизации алканов известна только одна работа Питкетли и Стейнера [2], в которой из экспериментальных данных по ароматизации гептана рассчитаны отношения парциальных давлений $\frac{P_{C_7H_{14}}P_{H_2}}{P_{C_7H_{16}}}$, соответствующие константе равновесия дегидрогенизации н. гептана. В трех опытах эти отношения были близкими друг к другу, но в 1,5—2,5 раза отличались от аналогичных величин двух других опытов. На этом основании авторы сделали вывод о непостоянстве этих отношений и об отсутствии равновесия гептан $\rightleftarrows$ гептен $+ H_2$. Другие авторы, исследовавшие механизм ароматизации, принимали вывод Питкетли и Стейнера без дополнительной проверки.

Фрей и Хеппке [3] определили константы равновесия дегидрогенизации этана, пропана, н. бутана и изобутана. Реакции проводились при 350—450° в присутствии окиси хрома. При изменении скорости подачи н. бутана выходы бутенов проходили через максимум (вследствие «побочных» реакций при больших временах контакта); расчеты K_p проводились по этим максимальным выходам. Равновесие достигалось с обеих сторон. Экспериментальные константы равновесия для н. бутана, определенные Фреем и Хеппке, хорошо совпали с теоретическими, вычисленными Коробовым и Фростом [4]. Бутан подавался со скоростью 31 *моль/час/л* катализатора, тогда как обычно применяемая при ароматизации гептана объемная скорость 0,3 соответствует молярной скорости 2 *моль/час/л* ка-

тализатора. Таким образом, ароматизация гептана обычно проводится в присутствии катализаторов того же типа при более высокой температуре и при значительно большем (приблизительно в 15 раз) времени контакта, нежели дегидрогенизация бутана, проводившаяся в опытах Фрея и Хеппке. Тимофеева и Шуйкин [5] исследовали дегидрогенизацию н. пентана в присутствии алюмохромового катализатора при объемной скорости 0,5. Из данных этой работы следует, что в большинстве опытов при температуре 500—550° опытные отношения парциальных давлений $\frac{P_{C_5H_{10}}P_{H_2}}{P_{C_5H_{12}}}$ отличались от теоретических (вычисленных из величин свободных энергий образования) констант равновесия лишь на 5—10%. При этом глубина

Таблица 1

Константы равновесия дегидрогенизации н. алканов и соответствующие им выходы алкенов (в скобках, в мол. %), по данным Россини и сотрудников, при $T = 800°K$

Продукт реакции	Реакция			
	бутан = бутен + + H_2	пентан = пентен + + H_2	гексан = гексен + + H_2	гептан = гептен + + H_2
Алкен-1	$37,0 \cdot 10^{-3}$ (18,9)	$48,5 \cdot 10^{-3}$ (21,5)	$44,7 \cdot 10^{-3}$ (20,7)	$42,5 \cdot 10^{-3}$ (20,2)
цис-Алкен-2	$46,7 \cdot 10^{-3}$ (21,1)	$122,4 \cdot 10^{-3}$ (33,0)	$123,9 \cdot 10^{-3}$ (33,2)	
транс-Алкен-2	$69,9 \cdot 10^{-3}$ (25,6)	$120,1 \cdot 10^{-3}$ (32,7)	$132,0 \cdot 10^{-3}$ (34,1)	
цис-Алкен-3	—	—	$54,7 \cdot 10^{-3}$ (22,8)	
транс-Алкен-3	—	—	$70,4 \cdot 10^{-3}$ (25,6)	
Общий выход 1953 г. (A)	$153,7 \cdot 10^{-3}$ (36,5)	$291,0 \cdot 10^{-3}$ (47,5)	$425,7 \cdot 10^{-3}$ (54,6)	
Общий выход 1947 г. (B)	$174,1 \cdot 10^{-3}$ (38,5)	$388,8 \cdot 10^{-3}$ (52,9)	$688,5 \cdot 10^{-3}$ (63,8)	
$\frac{A}{B} \cdot 100$	88 (95)	75 (90)	62 (86)	

побочных реакций (крекинг, образование «кокса» и водорода) достигала 24%. Таким образом, реакции дегидрогенизации бутана и пентана практически достигали равновесия в условиях, близких к условиям ароматизации парафиновых углеводородов и даже при больших скоростях подачи. Можно предположить, что и дегидрогенизация гексана или гептана при их ароматизации достигает положения равновесия или близких к нему состояний.

Наиболее точные термодинамические характеристики углеводородов определены Россини и сотрудниками. В 1947 и 1953 гг. эти авторы опубликовали книги со сводками этих величин [6,7]. Из сравнения данных 1947 и 1953 гг. следует, что величины свободных энергий образования многих углеводородов значительно изменены, причем эти поправки в несколько десятков раз превосходят точность, которую указывали авторы в 1947 г. В табл. 1 приведены константы равновесия дегидрогенизации нормальных алканов, вычисленные нами по последним данным Россини и сотрудников [7], и соответствующие этим константам выходы олефинов. В последних строчках таблицы приведены константы равновесия дегидрогенизации алканов с образованием всех возможных изомерных алкенов и соответствующие этим константам общие выходы олефинов, рассчитанные по данным 1953 и 1947 гг. Из сравнения этих величин следует, что значение констант равновесия дегидрогенизации парафинов до всех изомерных олефинов уменьшилось на 12% для н. бутана, на 25% для н. пентана и на 38% — для н. гексана. Величины свободных энергий образования цис-

и транс-гексенов определены авторами [7] с гораздо меньшей точностью, нежели эти величины для других углеводородов. Поэтому значение константы равновесия дегидрогенизации н. гексана в будущем может подвергнуться дальнейшему изменению.

Подавляющее большинство исследований каталитической ароматизации алканов проводилось с н. гептаном. Точный термодинамический расчет этих опытных данных невозможен из-за отсутствия сведений о свободных энергиях образования цис- и транс-гептенов. Из рассмотрения данных табл. 1 следует, что величины K_p дегидрогенизации алканов резко увеличиваются при переходе от бутенов к соответствующим пентенам и значительно меньше возрастают при переходе от пентенов к гексенам. Можно ожидать, что величины констант равновесия для соответствующих цис- и трансгексенов и -цис- и транс-гептенов будут еще меньше отличаться друг от друга. На этом основании для приближенных расчетов было принято, что константы равновесия дегидрогенизации гексана и гептана до соответствующих гексенов и гептенов являются одинаковыми.

Термодинамические расчеты экспериментальных данных

Сопоставление констант равновесия с опытными величинами отношений $\frac{P_{C_7H_{14}}P_{H_2}}{P_{C_7H_{16}}}$ и теоретических выходов гептенов с экспериментальными проведено по данным разных авторов. Для расчета парциальных давлений (или выходов) гептана, гептенов и водорода необходимы сведения о выходе и составе как жидкого, так и газообразного катализатов. Однако эти данные приведены лишь в очень немногих работах по каталитической ароматизации парафинов.

Гроб [8] исследовал ароматизацию н. гептана в присутствии алюмохромомолибденового катализатора при 490° и различных объемных скоростях. После каждого опыта катализатор регенерировался током воздуха. Оболенцев и Усов [9] провели три опыта по ароматизации н. гептана над хромовым катализатором при постоянном времени контакта и различных температурах. На основании данных этих авторов рассчитаны выходы неизмененного гептана и продуктов реакции в молярных процентах к пропущенному гептану, и отношение парциальных давлений

$$\frac{P_{C_7H_{14}}P_{H_2}}{P_{C_7H_{16}}}$$

(табл. 2). Эти опыты проводились при атмосферном давлении, поэтому общее давление принято равным 1 *атм*. Из рассмотрения данных табл. 2 следует, что в опытах Гроба, Оболенцева и Усова величины отношений

Таблица 2

Каталитическая ароматизация н. гептана

Объемная скорость в час $^{-1}$	Температура в °C	Выход в мол. % от пропущенного гептана: неизмененный гептан	толуол	водород	газообразные углеводороды	гептены: опыт (n)	теорет. (x)	$\frac{n}{x}\cdot 100$	$\frac{P_{C_7H_{14}}P_{H_2}}{P_{C_7H_{16}}}$	$\frac{A}{K_p}100$
По данным Гроба [8]										
0,15	490	51,5	20,3	179,9	30,5	6,9	13,0	53,1	0,083	46,3
0,22	490	57,3	19,3	173,4	20,3	8,1	14,5	55,9	0,088	48,9
0,34	490	62,9	15,5	156,4	15,1	9,5	16,4	57,9	0,091	50,6
0,65	490	69,9	9,9	113,4	11,2	10,3	19,8	52,0	0,078	43,3
По данным Оболенцева и Усова [9]										
—	450	79,7	2,5	22,7	6,2	8,5	17,9	47,5	0,020	32,1
—	480	63,7	10,6	74,5	14,3	10,6	17,5	60,6	0,071	51,4
—	510	28,1	36,4	208,8	34,6	7,0	10,7	65,4	0,166	56,6

$\frac{P_{C_7H_{14}} P_{H_2}}{P_{C_7H_{16}}}$ достигали 32—57% от соответствующих величин констант равновесия. Учитывая недостаточную точность данных о свободных энергиях образования цис- и транс-гексенов (на основе которых рассчитаны величины K_p), а также допущение о равенстве констант равновесия дегидрогенизации гексана и гептана, из проведенного сопоставления можно сделать лишь общий качественный вывод: глубина дегидрогенизации гептана до гептенов в работах [8,9] была настолько значительной, что выходы гептенов определялись не только скоростью прямой реакции, но и скоростью обратной реакции.

Кроме сопоставления величин K_p и отношений $\frac{P_{C_7H_{14}} P_{H_2}}{P_{C_7H_{16}}}$ было интересно сравнить теоретические выходы гептенов с экспериментальными. Как уже отмечалось, выходы неизмененного гептана (n_1), гептенов (n_2), водорода (n_3), толуола (n_4) и газообразных углеводородов (n_5) были рассчитаны из опытных данных. Если бы дегидрогенизация гептана достигала положения равновесия при тех же выходах толуола и газообразных углеводородов, то равновесные выходы были бы: гептен x; гептан ($n_1 + n_2 - x$); водород ($n_3 - n_2 + x$). Тогда можно написать:

$$K_p = \frac{x\,(n_3 - n_2 + x)}{(n_1 + n_2 - x)\,(n_1 + x + n_3 + n_4 + n_5)}\,.$$

По этому уравнению рассчитаны теоретические выходы гептенов (x). Как следует из рассмотрения данных табл. 2, в опытах Гроба и Оболенцева и Усова выходы гептенов достигали 48—65% от теорет. Сравнение опытных и теоретических выходов гептенов лишний раз подтверждает вывод, сделанный выше: выходы гептенов зависят от изменений скорости обратной реакции(гидрирования гептенов). Ароматизация гептана в работах [8, 9] проводилась при различных условиях и различными методами. Поэтому сделанный вывод, видимо, можно распространить и на другие аналогичные работы.

Расчеты равновесных выходов гексенов при различной глубине ароматизации н. гексана

Из литературы по каталитической ароматизации парафинов известно много различных закономерностей в выходах олефинов и ароматических углеводородов. Некоторые из этих закономерностей послужили основанием для предположений о двухстадийном механизме ароматизации (парафин→олефин→ароматика). Ниже рассмотрены данные о равновесии дегидрогенизации н. гексана при его ароматизации и показано, что упомянутые закономерности могли быть обусловлены тем, что глубина дегидрогенизации н. парафинов при их ароматизации определялась скоростью не только прямой, но и обратной реакций. При этом мы исходили из того, что характер зависимости выходов олефинов от глубины ароматизации, крекинга и углеобразования является качественно одинаковым, как при достижении реакцией дегидрогенизации парафина положений равновесия, так и в условиях, когда скорость обратной реакции достаточно велика и сопоставима со скоростью прямой реакции. В этих случаях увеличение глубины реакций ароматизации, крекинга и углеобразования приводит к уменьшению выходов олефинов вследствие: 1) уменьшения концентраций парафина и олефинов и 2) увеличения концентрации водорода (в результате образования ароматических углеводородов и углистых отложений на катализаторе); последнее обстоятельство обуславливаст увеличение скорости обратной реакции — гидрирования олефинов. Был проведен соответствующий расчет для выяснения характера влияния основной реакции—ароматизации—на равновесные выходы олефинов.

При образовании из одного моля н. гексана x молей гексенов и α молей бензола равновесная смесь имеет следующий состав: гексан $1-(x+\alpha)$; гексены x; водород $(x+4\alpha)$; бензол α. Тогда

$$K_p = \frac{x(x+4\alpha)}{(1-x-\alpha)(1+x+4\alpha)}$$

По этому уравнению рассчитаны равновесные выходы гексенов при различной глубине ароматизации н. гексана (табл. 3). Ниже, на основании данных табл. 3, рассматриваются известные из литературы закономерности в выходах олефинов и ароматики при каталитической ароматизации н. парафинов.

Таблица 3

Равновесные выходы гексенов при различной глубине ароматизации н. гексана

Выход бензола в мол. %	Равновесный выход гексенов в мол. %			Выход бензола в мол. %	Равновесный выход гексенов в мол. %		
	450°	475°	500°		450°	475°	500°
0	24,4	33,0	43,2	40	5,5	9,8	15,9
5	17,8	26,4	36,8	50	4,3	7,7	12,6
10	13,8	21,8	31,9	60	3,3	5,9	9,7
20	9,4	16,0	24,8	70	2,4	4,3	7,1
30	7,1	12,4	19,8	80	1,5	2,8	4,6

1. Многими авторами установлено, что уменьшение времени контакта сопровождается снижением выходов ароматических углеводородов, тогда как выходы олефинов увеличиваются или остаются приблизительно постоянными. По данным Молдавского, Камушер и Кобыльской [10], уменьшение времени контакта н. октана с хромовым катализатором от 0,5 до 0,08 мин. привело к уменьшению содержания ароматических углеводородов в катализатах от 94 до 21%, однако концентрация олефинов увеличилась от 3 до 10%. Такое же явление наблюдалось Гробом (табл. 2). Молдавский и сотрудники объясняют эту закономерность тем, что олефины могут являться промежуточным продуктом ароматизации парафинов: увеличение скорости подачи вызывает уменьшение глубины второй стадии реакции—ароматизации и, следовательно, может привести к увеличению выходов промежуточного продукта. Однако такая же закономерность следует и из данных табл. 3: уменьшение глубины ароматизации вызывает увеличение выходов олефинов. Следовательно, наблюдавшаяся авторами зависимость между временем контакта и выходами олефинов, по-видимому, была обусловлена тем, что глубина дегидрогенизации парафинов определялась скоростью как прямой, так и обратной реакций. Та же причина могла обусловить и независимость выходов олефинов от скорости подачи: увеличение выходов олефинов по мере уменьшения времени контакта могло иметь место лишь при достаточно высокой активности катализаторов в отношении дегидрогенизации парафина и гидрирования олефинов; уменьшение активности катализаторов обусловило бы меньшую роль обратной реакции и, соответственно, меньший рост выходов олефинов или независимость их от скорости подачи*.

---

* Дегидрогенизация углеводородов других классов также иногда сопровождается независимостью выходов олефинов от скорости подачи. Например Шуйкин и автор этой работы [11] наблюдали, что изменение времени контакта этилциклогексана с различными окисными катализаторами приводит к резкому изменению выходов этилбензола, тогда как выходы стирола остаются приблизительно постоянными. В другой работе этих авторов [12] показано, что независимость выходов стирола от скорости подачи (и от глубины дегидрогенизации) этилциклогексана была обусловлена тем, что дегидрогенизация образующегося этилбензола достигала равновесия:

этилциклогексан → этилбензол + $3H_2$ ⇄ стирол + $4H_2$.

2. В некоторых работах отмечалось, что при повышении температуры глубина ароматизации увеличивалась, тогда как выходы олефинов менялись незначительно или оставались приблизительно постоянными. Гроб [8] исследовал влияние температуры на ароматизацию н. гептана при объемной скорости 0,3; увеличение температуры от 422 до 515° привело к увеличению концентрации ароматических углеводородов в катализатах от 14,9 до 53,5%, тогда как содержание гептенов почти не менялось (колебалось в пределах 7,4—9,1%). Оболенцев и Усов также наблюдали незначительные изменения выходов гептенов при изменении температуры (табл. 2). Равновесные (и близкие к равновесным) выходы гептенов являются функцией температуры и глубины побочных реакций. Повышение температуры увеличивает выходы олефинов, тогда как неизбежный при этом рост глубины ароматизации и других «побочных» реакций ведет к уменьшению этих выходов. В результате выходы олефинов могут оставаться приблизительно постоянными, и создается впечатление о независимости их от температуры.

3. Независимость выходов олефинов от времени контакта (см. выше) Питкетли и Стейнер [2] объясняют стационарным состоянием, при котором скорость образования олефинов равна скорости превращения их в ароматику:

$$\frac{dP_{\text{олефин}}}{dt} = k_{\text{д}}\, P_{\text{парафин}} - k_{\text{а}}\, P_{\text{олефин}} = 0$$

или

$$\frac{P_{\text{олефин}}}{P_{\text{парафин}}} = \frac{k_{\text{д}}}{k_{\text{а}}}.$$

Здесь $k_{\text{д}}$ — константа скорости дегидрогенизации парафинового углеводорода до олефина; $k_{\text{а}}$ — константа скорости ароматизации олефина. В качестве подтверждения этого положения авторы приводят следующие данные: при температуре 475° и глубине ароматизации гептана от 12,1 до 24,1% отношение $\frac{P_{\text{олефин}}}{P_{\text{парафин}}}$ колебалось в пределах 0,12—0,17. Однако такое же изменение этого отношения следует и из данных табл. 3. Например при 475° и изменении глубины ароматизации от 30 до 10% отношение $\frac{P_{\text{олефин}}}{P_{\text{парафин}}}$ также меняется в 1,5 раза: от 0,22 до 0,32.

4. Питкетли и Стейнер [2] наблюдали, что при увеличении (от нуля) времени контакта выходы гептенов резко возрастают, но затем начинают плавно уменьшаться. Стейнер [13] объясняет появление максимума в выходах гептенов консекутивным характером реакции ароматизации гептана: гептан→гептены→толуол. Такой максимум неизбежен и в том случае, если глубина дегидрогенизации гептана определяется скоростью как прямой, так и обратной реакций: по мере уменьшения времени контакта (t) и соответствующего уменьшения глубины ароматизации гептана выходы гептенов увеличиваются (см. выше): однако при $t = 0$ реакция не может иметь места.

5. Меттокс [14] установил при изучении ароматизации н. гептана, что уменьшение времени контакта или уменьшение температуры опытов сопровождается увеличением отношения $\frac{\text{гептены}}{\text{толуол}}$. Эти зависимости также могли быть обусловлены протеканием реакции дегидрогенизации гептана в обоих направлениях: уменьшение времени контакта или температуры сопровождается уменьшением выходов толуола, тогда как выходы гептенов увеличиваются или остаются приблизительно постоянными (см. выше).

6. Питкетли и Стейнер [2] наблюдали, что разбавление гептана водородом приводит к незначительному уменьшению выходов гептенов. При 475°, постоянном времени контакта и разбавлении гептана азотом

(1 :1,8) выход гептенов составил 12,0% и выход толуола — 19,7%, тогда как при тех же условиях опыта и разбавлении гептана водородом (1 : 2,8) выход гептенов был равен 10,1% и выход толуола 18,1%. Незначительное влияние водорода на выходы гексенов в условиях ароматизации н. гексана следует и из данных термодинамических расчетов. В табл. 4 приведены величины равновесных выходов гексенов при 475°, глубине ароматизации н. гексана 20% и различных степенях разбавления исходного гексана водородом. Равновесные выходы гексенов уменьшаются (от 16,0 до 10,0%) при разбавлении гексана водородом до отношения 1 : 5. Дальнейшее увеличение степени разбавления практически не отражается на выходах гексенов. Число подобных примеров можно было бы увеличить.

Таблица 4

Равновесные выходы гексенов при различной степени разбавления исходного н. гексана водородом

(глубина ароматизации гексана 20%, температура 475°)

Степень разбавления $C_6H_{14} : H_2$	Равновесный выход гексенов в мол. %
1 : 0	16,0
1 : 1	12,5
1 : 3	10,7
1 : 5	10,0
1 ; 10	9,4
1 : 100	8,8
1 : 1000	8,7

Таким образом, все рассмотренные закономерности в выходах олефинов при каталитической ароматизации парафиновых углеводородов могли быть обусловлены зависимостью глубины дегидрогенизации последних от скорости не только прямой, но и обратной реакции. Поэтому указанные закономерности не могут служить обоснованием гипотезы о двухстадийном механизме ароматизации парафиновых углеводородов. Иной взгляд на механизм каталитической ароматизации парафиновых углеводородов был развит в работах Платэ и Тарасовой [15], Оболенцева и Усова [9]. По мнению авторов, реакции образования олефинов и ароматических углеводородов из парафиновых углеводородов протекают параллельно и независимо друг от друга. К этому заключению авторы пришли в результате изучения кинетики дегидрогенизации гептана. Однако и эти работы проводились без учета обратной реакции—гидрогенизации олефинов. Таким образом, современные представления о механизме каталитической ароматизации парафиновых углеводородов нуждаются в критическом пересмотре.

ВЫВОДЫ

1. На основании экспериментальных данных по каталитической ароматизации н. гептана, полученных разными авторами, проведено сопоставление опытных значений $\frac{P_{C_7H_{14}} P_{H_2}}{P_{C_7H_{16}}}$ с константами равновесия; из этого сопоставления следует, что глубина дегидрогенизации гептана в условиях ароматизации определяется скоростями как прямой, так и обратной реакций.

2. Известные из литературы закономерности в выходах олефинов при каталитической ароматизации парафиновых углеводородов могут быть выведены из данных термодинамических расчетов равновесных выходов олефинов; таким образом, эти закономерности могли быть обусловлены зависимостью выходов олефинов от скорости не только прямой, но и обратной реакций.

3. Современные представления о механизме каталитической ароматизации парафиновых углеводородов развивались без учета зависимости выходов олефинов от скорости обратной реакции (гидрирования олефинов). Поэтому эти представления нуждаются в проверке и пересмотре.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
2. VII. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Введенский, Термодинамические расчеты процессов топливной промышленности, Гостоптехиздат, М.—Л., 1949.
2. R. C. Pitkethly, H. Steiner, Trans. Faraday Soc. 35, 979 (1939).
3. F. E. Frey, W. F. Huppke, Industr. and Engng Chem. 25, 54 (1933).
4. В. В. Коробов и А. В. Фрост, Свободные энергии органических соединений, Всес. хим. о-во им. Менделеева, М., 1950, стр. 141.
5. Е. А. Тимофеева и Н. И. Шуйкин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1958, 570.
6. F. D. Rossini и др., Selected values of properties of hydrocarbons, Washington, 1947, стр. 352.
7. F. D. Rossini и др., Selected values of physical and thermodinamic properties of hydrocarbons and related compounds, Pittsburgh — Pennsylvania, 1953, стр. 728.
8. A. Grob, Uber die Katalytische Cyclisierung von Heptan, Zurich, 1946, стр. 66.
9. Р. Д. Оболенцев и Ю. Н. Усов, Ж. общ. химии 21, 1438 (1951).
10. Б. Л. Молдавский, Г. Д. Камушер и М. В. Кобыльская, Ж. общ. химии 7, 167 (1937).
11. Н. И. Шуйкин и И. И. Левицкий, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1953, 1003.
12. И. И. Левицкий и Н. И. Шуйкин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1953, 1012.
13. H. Steiner, J. Amer. Chem. Soc. 67, 2052 (1945).
14. W. J. Mattox, J. Amer. Chem. Soc. 66, 2059 (1944).
15. А. Ф. Платэ и Г. А. Тарасова, Ж. общ. химии 13, 21 и 36 (1943).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 3

В. Н. СЕТКИНА и Д. Н. КУРСАНОВ

ИЗУЧЕНИЕ ВОДОРОДНОГО ОБМЕНА ТРИАРИЛКАРБИНОЛОВ И АРИЛАЛКИЛКАРБИНОЛОВ С КИСЛОТАМИ

В нашей предыдущей работе [1] было показано, что третичный спирт 1-метилциклогексанол-1 вступает в реакцию водородного обмена с фосфорной кислотой. Здесь же были приведены доводы, побудившие нас считать, что эта реакция протекает через промежуточное образование соответствующего спирту иона карбония, который ответственен за водородный обмен. В настоящей работе приведены данные, которые мы получили при изучении водородного обмена третичных жирноароматических спиртов с обогащенной дейтерием фосфорной кислотой и ароматических спиртов с серной кислотой.

Трудность изучений водородного обмена третичных жирноароматических спиртов обусловлена их большой склонностью к дегидратации с образованием олефинов. Мы нашли, что образование олефинов можно замедлить, если проводить реакцию между безводной фосфорной кислотой и третичными спиртами в растворе абсолютного эфира при низкой температуре. В этих условиях из продуктов реакции удается выделить обратно третичный спирт в достаточном для исследования количестве. Для сравнения в тех же условиях был изучен водородный обмен близких по строению алифатических и алициклических спиртов. Полученные данные сведены в табл. 1.

Таблица 1

№ опыта	Спирт	Время контакта в часах	Избыточная плотность воды сожжения спирта после опыта в γ/мл: вычисленная для обмена водородов при C_α	Избыточная плотность воды сожжения спирта после опыта в γ/мл: найденная	Найденная величина в % от вычисленной
1	$CH_3-C(CH_3)_2-OH$	19	18 200	7770	42,7
2	$C_6H_5-C(CH_3)_2-OH$	26	17 880	435	2,4
3	$C_6H_5-C(CH_3)_2-OH$	121	20 880	1086	5,2
4	$(CH_2)_5C(OH)CH_3$ (1-метилциклогексанол)	18	18 040	2400	13,3
5	$(CH_2)_5C(OH)C_6H_5$ (1-фенилциклогексанол)	18	12 630	20	0,2

Из приведенных данных следует, что замена в третичных спиртах алифатического радикала на ароматический в сильной мере тормозит реакцию водородного обмена. Можно думать, что это вызвано тем, что в таких ионах карбония, как (I), положительный заряд распределен между несколькими углеродами, тогда как в обменоспособном ионе (II) он сосредоточен на одном углероде

$$+C_6H_4(+)(+)-C^+(CH_3)_2 \quad \text{(I)} \qquad H_3C-C^+(CH_3)_2 \quad \text{(II)}$$

Изучение водородного обмена третичных ароматических спиртов, триарилкарбинолов не представляло значительных трудностей, так как эти спирты не способны к дегидратации и дают с сильными кислотами гомогенные окрашенные растворы ионов триарилкарбония. Дено и Эванс [2] недавно изучали взаимодействие трифенилкарбинола и *p*-тритолилкарбинола с водными растворами серной кислоты, причем водородный обмен ими обнаружен не был. Однако известно, что присутствие воды зачастую препятствует водородному обмену органических веществ с кислотами. Поэтому мы исследовали взаимодействие триарилкарбинолов с безводной обогащенной дейтерием серной кислотой. Полученные результаты сведены в табл. 2.

Таблица 2

№ опыта*	Спирт	Время контакта в часах	Избыточная плотность воды сожжения в γ/мл: рассчитанная для обмена всех водородов	рассчитанная для обмена водорода в метильных группах	найденная	Найденная величина в % от вычисленной
1	$(H_3C-C_6H_4)_2-C(OH)-C_6H_5$	73	28 130	13 510	240	1,8
2	$(H_3C-C_6H_4)_2-C(OH)-C_6H_5$	480	27 600	13 360	230	1,7
3	$CH_3-C_6H_4-C(OH)(C_6H_5)_2$	70	27 970	8720	330	3,8
4	$(C_6H_5)_3COH$	24	17 300	—	0	0

* В опытах 1, 2 и 3 последний столбец относится к обмену в метильных группах.

Приведенные данные показывают, что водородный обмен ни в одном из исследованных случаев не наблюдался. Причинами необменоспособности таких ионов карбония, как (III), может быть и делокализация положительного заряда (как в третичных жирноароматических ионах карбония) и ослабление влияния карбониевого атома при передаче этого влияния через бензольное кольцо.

$$(H_3C-C_6H_4(+)(+)-)_2\overset{\oplus}{C}-C_6H_5(+)(+)(+) \quad \text{(III)}$$

Интересно отметить также, что в тех условиях, в которых сам бензол и его гомологи легко вступают в реакции водородного обмена, у исследованных нами веществ обмена атомов водорода, непосредственно связанных с бензольным ядром, не происходило. Объяснением этого является то, что положительный заряд карбониевых ионов дезактивирует их к реакциям электрофильного замещения [3], каковыми являются реакции водородного обмена с кислотами. Вероятно, по этой же причине не происходит сульфирование при растворении триарилкарбинолов в безводной серной кислоте.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диметилфенилкарбинол [т. кип. 89° (8 *мм*), т. пл. 34,5—36,0°] и триметилкарбинол [т. кип. 81,6—82,3°, т. пл. 25—26°] были очищены перегонкой на колонке эффективностью в 25 теоретических тарелок.

1-Метилциклогексанол-1 [т. кип. 57° (15 *мм*), т. пл. 26,7°] получен реакцией Гриньяра из йодистого метила и циклогексанона. Очищен перегонкой в вакууме на колонке эффективностью в 16 теоретических тарелок.

1-Фенилциклогексанол-1 (т. пл. 62,5°) приготовлен реакцией Гриньяра из бромбензола и циклогексанона и очищен кристаллизацией из н. гептана.

Трифенилкарбинол (т. пл. 164,5—165,5° из бензола), ди-*p*-толилфенилкарбинол (т. пл. 80,0—81,0° из н. гептана) и *m*-толилдифенилкарбинол (т. п. 64,5—65,0°из н. гептана) получены реакцией Гриньяра из этилбензоата и соответствующих арилбромидов.

Реакция водородного обмена жирноароматических спиртов с дейтерофосфорной кислотой

Опыты по водородному обмену различных жирноароматических спиртов с D_3PO_4 проводились или в среде безводного эфира или без растворителя при—5—0°. Реакционнная смесь перемешивалась заданное время, после чего выливалась в охлажденный водный раствор поташа. Из нейтрального раствора продукты реакции извлекались эфиром и перегонялись над гидридом кальция. Содержание дейтерия в продуктах реакции определялось по избыточной плотности воды сожжения поплавковым методом. Результаты опытов приведены в табл. 1. Подробное описание условий реакции водородного обмена спиртов приведено на примерах диметилфенилкарбинола и триметилкарбинола.

а) Диметилфенилкарбинол и дейтерофосфорная кислота. 12,14 *г* (89 ммолей) диметилфенилкарбинола и 16,57 *г* (164 ммолей) D_3PO_4 (92710 γ/*мл*) перемешивали 1 час при 0—5°. Смесь вылита в 150 *мл* водного раствора поташа. Основным продуктом реакции явился димер α-метилстирола с т. кип. 148,5—150,0° (2—3 *мм*); n_D^{20} 1,5679; d_4^{20} 0,9919. Избыточная плотность воды сожжения (ИПВС) 600 γ/*мл*.

б) Диметилфенилкарбинол и дейтерофосфорная кислота в среде эфира. Смесь 13,1 *г* (96 ммолей) диметилфенилкарбинола, 16,6 *г* (164 ммолей) D_3PO_4 (83750 γ/*мл*) и 14,6 *г* (200 ммолей) безводного эфира оставлена при 0°. Через 4 часа часть смеси вылита в 100 *мл* раствора поташа. Из продуктов реакции выделены следы α-метилстирола и исходный карбинол; т. кип. 95—96° (20—21 *мм*); т. пл. 24—26°; ИПВС 230 γ/*мл*. Через 26 час. оставшаяся часть смеси вылита в 100 *мл* раствора поташа. Из продуктов реакции выделены 3 фракции: фр. I — α-метилстирол, т. кип. 48,5—49,5° (11—12 *мм*); n_D^{20} 1,5372; d_4^{20} 0,9114; ИПВС 203 γ/*мл*. Фр. II — исходный карбинол, т. кип 63—65° (3—4 *мм*), т. пл. 32—34°; ИПВС 435 γ/*мл* (без водорода гидроксила).

Фр. III — димер α-метилстирола, т. кип. 160° (12 *мм*); n_D^{20} 1,5672 d_4^{20} 0,9886; ИПВС 514 γ/*мл*.

в) Триметилкарбинол и дейтерофосфорная кислота в среде эфира. Смесь 5,07 *г* (69 ммолей) триметилкарбинола, 8,42 *г* (84 ммолей) D_3PO_4 (68070 γ/*мл*) и 20 *г* (278 ммолей) безводного эфира оставлена на 19 час., после чего вылита в 150 *мл* водного раствора бикарбоната. Из продуктов реакции выделен триметилкарбинол с т. кип. 78—82°; т. пл. 25—25,5°; ИПВС 7770 γ/*мл*.

Реакция водородного обмена триарилкарбинолов в дейтеросерной кислоте

Опыты по водородному обмену третичных ароматических спиртов проводились в безводной D_2SO_4 (83980 γ/*мл*) при 20°. Молярные отношения кислота—спирт варьировались от 2,1 до 50. Продукты реакции выливались в безводный метиловый спирт или раствор метилата натрия при охлаждении твердой углекислотой, после чего смешивались с ледяной водой и экстрагировались эфиром. Из эфирного экстракта выделялись метиловые эфиры триарилкарбинолов и очищались кристаллизацией из метилового спирта. Содержание дейтерия в метиловых эфирах триарилкарбинолов определялось по избыточной плотности воды сожжения. Результаты опытов приведены в табл. 2.

ВЫВОДЫ

1. Исследована реакция водородного обмена третичных жирноароматических спиртов — диметилфенилкарбинола и 1-фенилциклогексанола-1 с безводной D_3PO_4. Установлено, что жирноароматические спирты вступают в реакцию водородного обмена со значительно меньшей скоростью, чём триалкилкарбинолы.

2. Изучена реакция водородного обмена триарилкарбинолов: трифенилкарбинола ди-*p*-толилфенилкарбинола и *m*-толилфенилкарбинола с безводной D_2SO_4. Установлено, что указанные карбинолы в изученных условиях не вступают в реакцию водородного обмена с D_2SO_4.

3. Обсуждены возможные причины затрудненности реакции водородного обмена в ионах карбония.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
6. VII. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Сеткина и Д. Н. Курсанов, Докл. АН СССР, 109, 552 (1956).
2. N. C. Deno, W. L. Evans, J. Amer. Chem. Soc. 78, 582 (1956).
3. A. Hantzsch, Ber. 54, 2573 (1921).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 3

Л. И. ЗАХАРКИН

ДЕЙСТВИЕ ЭТИЛМЕРКАПТИДА НАТРИЯ НА 1,1-ДИХЛОРГЕКСЕН-1

Имеется несколько исследований, посвященных действию тиолов на хлорированные этилены. При реакции трихлорэтилена с тиофенолятом натрия получен 1,2-дихлорвинилфенилсульфид $CHCl = CClSC_6H_5$, при реакции с этилмеракаптидом натрия выделен только $C_2H_5SCH = C(SC_2H_5)_2$ [1]. цис-1,2-Дихлорэтилен легко реагирует с C_6H_5SNa и p-$CH_3C_6H_4SNa$ в присутствии алкоголята натрия с образованием цис-$ArSCH = CHSAr$ ($Ar = C_6H_5$, p-$CH_3C_6H_4$), тогда как транс-1,2-дихлорэтилен в этих условиях в реакцию не вступает [2,3]. Взаимодействие 1,1-дихлорэтилена с p-$CH_3C_6H_4SNa$ в присутствии этилата натрия приводит не к $CH_2 = C(SC_6H_4CH_3)_2$, как можно было ожидать, а к цис-p-$CH_3C_6H_4SCH = CHSC_6H_4CH_3$-$p$ [4]. В качестве промежуточных продуктов при этой реакции были выделены p-$CH_3C_6H_4SCH_2CHCl_2$ и p-$CH_3C_6H_4SCH = CHCl$.

В настоящей работе в продолжение изучения свойств дихлорвинильной группы в соединениях строения $R—CH = CCl_2$ [5,6] было исследовано действие этилмеркаптида натрия на 1,1-дихлоргексен-1, а также на 1,2-дихлоргексен-1 и 1-хлоргексин-1. При нагревании спиртового раствора этилмеркаптида натрия с 1,1-дихлоргексеном-1 получены два соединения: 1-хлор-2-этилмеркаптогексен-1 и 1,2-бис-(этилмеркапто)-гексен-1:

$$C_4H_9CH = CCl_2 + C_2H_5SNa \xrightarrow{C_2H_5OH} \underset{\displaystyle SC_2H_5}{C_4H_9C} = CHCl + \underset{\displaystyle SC_2H_5}{C_4H_9C} = CHSC_2H_5 .$$

Те же самые продукты реакции образуются из 1,2-дихлоргексена-1 и 1-хлоргексина-1 при нагревании с этилмеркаптидом натрия в спиртовом растворе:

$$\left.\begin{matrix} C_4H_9CCl = CHCl + C_2H_5SNa \\ C_4H_9C \equiv CCl + C_2H_5SNa \end{matrix}\right\rangle \xrightarrow{C_2H_5OH} \underset{\displaystyle SC_2H_5}{C_4H_9C} = CHCl + \underset{\displaystyle SC_2H_5}{C_4H_9C} = CHSC_2H_5$$

Образование 1,2-бис-(этилмеркапто)гексена-1 в процессе реакции происходит из 1-хлор-2-этилмеркаптогексена-1, так как последний при нагревании с этилмеркаптидом натрия превращается в 1,2-бис-(этилмеркапто) гексен-1:

$$\underset{\displaystyle SC_2H_5}{C_4H_9C} = CHCl + C_2H_5SNa \longrightarrow \underset{\displaystyle SC_2H_5}{C_4H_9C} = CHSC_2H_5 .$$

При изучении строения 1-хлор-2-этилмеркаптогексена-1 и 1,2-бис-(этилмеркапто)гексена-1 были получены следующие результаты. При действии на все образцы этих двух соединений 2,4-динитрофенилгидразина в присутствии серной кислоты образуется один и тот же 2,4-динитрофенилгидразон состава $C_{14}H_{20}N_4O_4S$. При нагревании растворов 1-хлор-2-этилмеркаптогексена и 1,2-бис-(этилмеркапто)гексена-1 в смеси соля-

ной и уксусной кислот образуется один и тот же 1-этилмеркаптогексанон-2:

$$\left.\begin{array}{l} C_4H_9\underset{\displaystyle SC_2H_5}{\underset{|}{C}}=CHCl \\ C_4H_9\underset{\displaystyle SC_2H_5}{\underset{|}{C}}=CHSC_2H_5 \end{array}\right\rangle \xrightarrow[CH_3COOH]{H^+, H_2O} C_4H_9COCH_2SC_2H_5\,.$$

Этот 1-этилмеркаптогексанон-2 дает 2,4-динитрофенилгидразон, идентичный с 2,4-динитрофенилгидразоном, полученным непосредственно из 1-хлор-2-этилмеркаптогексена-1 и 1,2-бис-(этилмеркапто)гексена-1, о чем говорилось выше. Строение 1-этилмеркаптогексанона-2 доказано его синтезом из 1-хлоргексанона-2 и этилмеркаптида натрия.

Образование 1-этилмеркаптогексанона-2 из 1,2-бис-(этилмеркапто)гексена-1 легко объясняется гидролизом C—S-связи у второго атома углерода. Так как образование 1-этилмеркаптогексанона-2 из 1-хлор-2-этилмеркаптогексена-1 первоначально представлялось непонятным и так как не исключалась возможность, что этот хлорид мог иметь второе мыслимое строение, а именно

$$C_4H_9CH=C\begin{array}{l}\diagup Cl\\ \diagdown SC_2H_5\end{array}\,,$$

то было проведено присоединение этилсульфенхлорида к бутилацетилену. При этом можно было ожидать получение одного из двух возможных продуктов присоединения (или их смеси):

$$C_4H_9\underset{\displaystyle SC_2H_5}{\underset{|}{C}}=CHCl \quad \text{или} \quad C_4H_9\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}=CHSC_2H_5.$$

Полученный продукт присоединения по своим свойствам оказался идентичным с хлорэтилмеркаптогексеном, который образуется при реакциях 1,1-дихлоргексена-1, 1,2-дихлоргексена-1 и 1-хлоргексина-1 с этилмеркаптидом натрия. При нагревании со смесью соляной и уксусной кислот он гладко превращался в 1-этилгексанон-2. Этим однозначно устанавливается строение хлорэтилмеркаптогексена, как 1-хлор-2-этилмеркаптогексена-1. Из этого же следует, что присоединение этилсульфенилхлорида к бутилацетилену проходит по схеме:

$$C_4H_9C\equiv CH + C_2H_5SCl \longrightarrow C_4H_9\underset{\displaystyle SC_2H_5}{\underset{|}{C}}=CHCl$$

Превращение 1-хлор-2-этилмеркаптогексена-1 в 1-этилмеркаптогексанон-2 можно представить следующим образом:

$$C_4H_9\underset{\displaystyle SC_2H_5}{\underset{|}{C}}=CHCl \xrightarrow[H^+]{H_2O} \left[C_4H_9\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{\displaystyle SC_2H_5}{\underset{|}{C}}}}-CH_2Cl\right] \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows \left[\begin{array}{c} C_4H_9\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}-CH_2 \\ \diagdown\ \diagup \\ S \\ \diagup\ \diagdown \\ Cl\quad C_2H_5 \end{array}\right] \longrightarrow C_4H_9COCH_2SC_2H_5 + HCl\,.$$

(I)

Не исключена также возможность, что сначала происходит гидролиз 1-хлор-2-этилмеркаптогексена-1 в 1-хлоргексанон-2 и этилмеркаптан, которые при дальнейшем взаимодействии дают 1-этилмеркаптогексанон-2. Действительно нами было найдено первоначально на примере монохлорацетона, что этот последний реагирует с этилмеркаптаном с саморазогреванием и выделением хлористого водорода в растворе ледяной уксусной кислоты в присутствии небольшого количества соляной кислоты:

$$CH_3COCH_2Cl + C_2H_5SH \xrightarrow[CH_3COOH]{H^+} CH_3COCH_2SC_2H_5 + HCl\,.$$

Подобным же образом протекает реакция этилмеркаптана с 1-хлоргексаноном-2:

$$C_4H_9COCH_2Cl + C_2H_5SH \xrightarrow[CH_3COOH]{H^+} C_4H_9COCH_2SC_2H_5 + HCl\,.$$

Однако, по-видимому, при реакции этилмеркаптана с α-хлоркетонами не происходит прямого замещения атома хлора на этилмеркаптогруппу, а реакция протекает через стадию образования полуэтилмеркапталя (I) и дальше, как указано в вышеприведенной схеме.

Относительно механизма реакции этилмеркаптида натрия с 1,1-дихлоргексеном-1 можно высказать следующие предположения. Возможность протекания реакции через промежуточные образования хлорацетиленового производного, по-видимому следует исключить, так как отщепление хлористого водорода в дихлорвинильных производных подобного типа проходит достаточно трудно, и такое сравнительно слабое основание как этилмеркаптид натрия в условиях реакции вряд ли способно вызвать отщепление хлористого водорода из 1,1-дихлоргексена-1. Этого скорее можно ожидать в случае 1,2-дихлоргексена-1. Можно предположить, что первой ступенью реакции является присоединение C_2H_5SH к дихлорвинильной группе и последующее отщепление HCl; подобно тому

$$C_4H_9CH{=}CCl_2 + C_2H_5SH \rightarrow \left[\begin{matrix} C_4H_9CH-CHCl_2 \\ | \\ SC_2H_5 \end{matrix}\right] \xrightarrow{-HCl} \begin{matrix} C_4H_9C{=}CHCl \\ | \\ SC_2H_5 \end{matrix}$$

(II)

как происходит взаимодействие винилиденхлорида с n-$CH_3C_6H_4SH$. Нам не удалось ни в каких условиях выделить промежуточного продукта (II), а всегда выделялась смесь исходного соединения и 1-хлор-2-этилмеркаптогексена-1. По-видимому, отщепление хлористого водорода протекает легче, чем присоединение этилмеркаптана. Такое направление присоединения этилмеркаптана к несимметричной дихлорвинильной группе, если протекает через присоединение аниона $C_2H_5S^-$, находится в противоречии с направлением присоединения ряда электрофильных реагентов. Так, например, действие хлористого водорода [7], серной кислоты [8], S_2Cl_2 [9], хлорирование в присутствии серной кислоты [10] протекают таким образом, что электрофильная часть реагента присоединяется ко второму углеродному атому, не несущему атомов хлора:

$$RCH{=}CCl_2 \begin{cases} \xrightarrow[FeCl_3]{HCl} RCH_2CCl_3 \\ \xrightarrow{H_2SO_4} [RCH_2CCl_2OSO_3H] \xrightarrow{H_2O} RCH_2COOH. \end{cases}$$

По-видимому, в случае действия нуклеофильных реагентов на дихлорвинильную группу проявляется индукционный эффект атомов хлора,

который создает дробный положительный заряд у второго углеродного атома, на который и направляется атака нуклеофильного реагента. В случае же действия электрофильных реагентов определяющим направлением присоединения является, по-видимому, электромерный эффект атомов хлора.

Не исключена возможность, что присоединение этилмеркаптана может происходить по радикальному механизму, хотя проведение реакции в присутствии дифениламина и в атмосфере азота приводит к тем же результатам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. 1,1-Дихлоргексен-1. К раствору 60 *г* 1,1,1-трихлорпропена-2 в 60 *мл* абсолютного эфира при перемешивании постепенно прибавлен эфирный раствор пропилмагнийбромида, полученного из 81 *г* н. пропилбромида и 16,5 *г* магния в 170 *мл* сухого эфира. Происходило кипение эфира, и через некоторое время выпадал осадок магниевых солей. После окончания прибавления смесь нагрета в течение 30 мин. и после охлаждения осторожно вылита в ледяную воду. Эфирный раствор высушен над хлористым кальцием. При разгонке на колонке получено 30,1 *г* 1,1-дихлоргексена-1 с т. кип. 33,5—34° (8 *мм*); n_D^{20} 1,4544; d_4^{20} 1,0569; найдено *MR* 39,23; вычислено *MR* 39,18

Найдено %: C 47,22; 47,15; H 6,41; 6,37
$C_6H_{10}Cl_2$. Вычислено %: C 47,06; H 6,53

2. Действие этилмеркаптида натрия на 1,1-дихлоргексен-1. Раствор 29 *г* 1,1-дихлоргексена-1 и этилмеркаптида натрия (из 26,5 *г* этилмеркаптана и 9,6 *г* натрия) в 130 *мл* этилового спирта нагрет при 145—155° в течение 8 час. в автоклаве из нержавеющей стали. Реакционная смесь вылита в воду, выделившееся масло проэкстрагировано эфиром. Из водного слоя при подкислении получен не вступивший в реакцию этилмеркаптан, других продуктов не было. Эфирный раствор высушен над поташом. При фракционировании в вакууме получено ~3 *г* обратно 1,1-дихлоргексена (n_D^{20} 1,4540), 11,6 *г* 1-хлор-2-этилмеркаптогексена-1 с т. кип. 88—90° (7 *мм*) и 12,8 *г* 1,2-бис-(этилмеркапто) гексена-1 с т. кип. 122—124° (7 *мм*). 1-Хлор-2-этилмеркаптогексен-1 имеет n_D^{20} 1,4990; d_4^{20} 1,0162; найдено *MR* 51,58; вычислено *MR* 51,54

Найдено %: C 53,56; 53,34; H 8,32; 8,28; Cl 19,64; 19,47
$C_8H_{15}ClS$. Вычислено %: C 53,78; H 8,40; Cl 19,88

При действии 2,4-динитрофенилгидразина в присутствии серной кислоты в спиртовом растворе 1-хлор-2-этилмеркаптогексен-1 дает 2,4-динитрофенилгидразон с т. пл. 103—104° (из метанола)

Найдено %: N 16,38; 16,45
$C_{14}H_{20}N_4O_4S$. Вычислено %: N 16,47

1,2-Бис-(этилмеркапто) гексен-1 имеет n_D^{20} 1,5168; d_4^{20} 0,9621; найдено *MR* 64,13; вычислено *MR* 63,91

Найдено %: C 58,42; 58,36; H 9,65; 9,69; S 31,29; 31,12
$C_{10}H_{20}S_2$. Вычислено %: C 58,82; H 9,80; S 31,37

При действии 2,4-динитрофенилгидразина в присутствии серной кислоты в спиртовом растворе 1,2-бис-(этилмеркапто)гексен-1 дает 2,4-динитрофенилгидразон с т. пл. 103—104° (из метанола)

Найдено %: N 16,39; 16,15
$C_{14}H_{20}N_4O_4S$. Вычислено %: N 16,47

Полученный гидразон не дает депрессии температуры плавления смешанной пробы с 2,4-динитрофенилгидразоном, полученным из 1-хлор-2-этилмеркаптогексена-1.

3. Действие этилмеркаптида натрия на 1,2-дихлоргексен-1. Раствор 18 *г* 1,2-дихлоргексена-1 и этилмеркаптида натрия (из 14 *г* этилмеркаптана и 5,2 *г* натрия) в 80 *мл* спирта нагрет в течение 7 час. при 140 — 145°. При фракционировании продуктов реакции в вакууме получено: а) 4,5 *г* 1-хлор-2-этилмеркаптогексена-1 с т. кип. 87 — 90° (7 *мм*); n_D^{20} 1,4985; дает 2,4-динитрофенилгидразон с т. пл. 103 — 104° (из метанола), который не показывает депрессии температуры плавления смешанной пробы с 2,4-динитрофенилгидразоном 1-этилмеркаптогексанона-2 и б) 12,6 *г* 1,2-бис-(этилмеркапто)гексена-1 с т. кип. 121 — 124° (7 *мм*); n_D^{20} 1,5189; d_4^{20} 0,9624; дает 2,4-динитрофенилгидразон с т. пл. 103 — 104° (из метанола).

4. Действие этилмеркаптида натрия на 1-хлоргексин-1. Раствор 30 *г* 1-хлоргексина-1 и этилмеркаптида натрия (из 36 *г* этилмеркаптана и 7 *г* натрия) в 85 *мл* спирта нагрет 8 час. при 145 — 150°. При фракционировании продуктов реакции в вакууме получено 33,2 *г* 1-хлор-2-этилмеркаптогексена-1 с т. кип. 91 — 92° (8 *мм*); n_D^{20} 1,4986; d_4^{20} 1,0158; образует 2,4-динитрофенилгидразон с т. пл. 103 — 104° и 8 *г* 1,2-бис-(этилмеркапто)гексена-1 с т. кип. 122 — 123° (8 *мм*); n_D^{20} 1,5178; d_4^{20} 0,9618; образует 2,4-динитрофенилгидразон с т. пл. 103 — 104°.

5. Действие этилмеркаптида натрия на 1-хлор-2-этилмеркаптогексен-1. Раствор 10 *г* 1-хлор-2-этилмеркаптогексена-1 и этилмеркаптида натрия (из 6,9 *г* этилмеркаптана и 2,6 *г* натрия) в 40 *мл* спирта нагрет в течение 6 час. при 150°. При разгонке продуктов реакции в вакууме получено ~2 *г* исходного соединения и 7,8 *г* 1,2-бис-(этилмеркапто)гексена-1 с т. кип. 121 — 123° (8 *мм*); n_D^{20} 1,5175; d_4^{20} 0,9622.

6. Гидролиз 1-хлор-2-этилмеркаптогексена-1. Раствор 15 *г* 1-хлор-2-этилмеркаптогексена-1 в 30 *мл* ледяной уксусной кислоты и 10 *мл* разбавленной соляной кислоты нагрет на водяной бане при 80 — 90° в течение 2 час. После охлаждения добавлена вода, выделившееся масло проэкстрагировано эфиром. Эфирный экстракт промыт водой, затем раствором бикарбоната натрия и высушен над сернокислым натрием. При перегонке в вакууме получено 11,5 *г* 1-этилмеркаптогексанона-2 с т. кип. 89 — 90° (9 *мм*); n_D^{20} 1,4670; d_4^{20} 0,9452; найдено *MR* 46,88; вычислено *MR* 47,15

Найдено %: C 59,81; 59,84; H 9,98; 9,97; S 20,01; 20,12
$C_8H_{16}OS$. Вычислено %: C 60,00; H 10,00; S 20,00

При действии 2,4-динитрофенилгидразина 1-этилмеркаптогексанон-2 дает 2,4-динитрофенилгидразон с т. пл. 103 — 104°.

7. Гидролиз 1,2-бис-(этилмеркапто)гексена-1. Раствор 10 *г* 1,2-бис-(этилмеркапто)гексена-1 в 30 *мл* ледяной уксусной кислоты и 8 *мл* разбавленной соляной кислоты нагрет на водяной бане при 85 — 95° в течение часа. После охлаждения добавлена вода, выделившееся масло проэкстрагировано эфиром. Эфирный экстракт промыт водой, раствором соды и высушен над сернокислым натрием. При перегонке в вакууме получено 6,3 *г* 1-этилмеркаптогексанона-2 с т. кип. 91 — 92° (10 *мм*); n_D^{20} 1,4668; d_4^{20} 0,9452.

8. Присоединение этилсульфенхлорида к бутилацетилену. К раствору 14 *г* бутилацетилена в 15 *мл* сухого хлороформа постепенно прибавлено 14,5 *г* этилсульфенхлорида в 15 *мл* сухого хлороформа. Температура реакционной смеси внешним охлаждением поддерживается при 20 — 22°. Хлороформ отогнан в небольшом вакууме. Получено 24 *г*

1-хлор-2-этилмеркаптогексена-1 с т. кип. 92—93° (10 *мм*); n_D^{20} 1,4984; d_4^{20} 1,0152

Найдено %: C 53,94; 53,98; H 8,22; 8,34
$C_8H_{15}ClS$. Вычислено %: C 53,78; H 8,40

При действии 2,4-динитрофенилгидразина 1-хлор-2-этилмеркаптогексен-1 дает 2,4-динитрофенилгидразон с т. пл. 103—104°, который не показывает депрессии температуры плавления смешанной пробы с 2,4-динитрофенилгидразоном 1-этилмеркаптогексанона-2. При гидролизе смесью уксусной и соляной кислот превращается с выходом 88% в 1-этилмеркаптогексанон-2.

9. 1-Этилмеркаптогексанон-2. а) 5 *г* 1-хлоргексанона-2 постепенно прибавлены при охлаждении к раствору этилмеркаптида натрия (из 3,5 *г* этилмеркаптана и 1,3 *г* натрия) в 20 *мл* абсолютного спирта. Реакция протекает с разогреванием. Реакционная смесь нагрета 10 мин. при кипении спирта и после охлаждения вылита в воду, выделившееся масло проэкстрагировано эфиром. Эфирный раствор высушен над сернокислым натрием. Получено 2,1 *г* 1-этилмеркаптогексанона-2 с т. кип. 87—88° (8 *мм*); n_D^{20} 1,4668; d_4^{20} 0,9452; найдено *MR* 46,87; вычислено *MR* 47,15

Найдено %: C 60,12; 59.93; H 9,92; S 20,10; 20,12
$C_8H_{16}OS$. Вычислено %: C 60,00; H 10,00; S 20,00

При действии 2,4-динитрофенилгидразина 1-этилмеркаптогексанон дает 2,4-динитрофенилгидразон с т. пл. 103—104° (из метанола)

Найдено %: N 16,38; 16,30
$C_{14}H_{20}N_4O_4S$. Вычислено %: N 16,47

б) К раствору 8 *г* 1-хлоргексанона-2 в 10 *мл* ледяной уксусной кислоты, содержащей каплю концентрированной соляной кислоты, прибавлено 4 *г* этилмеркаптана. Происходит заметное разогревание раствора и начинает выделяться хлористый водород. После нагревания при 80—90° в течение 2 час. раствор охлажден и вылит в воду. Выделившееся масло проэкстрагировано эфиром; эфирный экстракт промыт водой и раствором соды. При перегонке в вакууме получено 7,5 *г* 1-этилмеркаптогексанона-2 с т. кип. 91—92° (10 *мм*); n_D^{20} 1,4669; d_4^{20} 0,9452. Вещество дает 2,4-динитрофенилгидразон с т. пл. 103—104° (из метанола).

10. Этилмеркаптопропанон-2. К раствору 15 *г* хлорацетона в 10 *мл* ледяной уксусной кислоты, содержащей каплю соляной кислоты, прибавлено 10,5 *г* этилмеркаптана. Наступает разогревание смеси, и происходит выделение хлористого водорода. Раствор нагрет на водяной бане при 80—90° в течение 1,5 часа; после охлаждения вылит в воду, выделившееся масло проэкстрагировано эфиром. Эфирный экстракт промыт водой и раствором бикарбоната натрия и высушен над сернокислым натрием. При перегонке в вакууме получено 12,6 *г* этилмеркаптопропанона-2 с т. кип. 65—67° (19 *мм*); n_D^{20} 1,4707; d_4^{20} 0,9941; найдено *MR* 33,12; вычислено *MR* 33,30

Найдено %: C 50,68; 50,64; H 8,40; 8,29; S 27,00; 27,02
$C_5H_{10}OS$. Вычислено %: C 50,84; H 8,47; S 27,11

ВЫВОДЫ

1. При действии этилмеркаптида натрия на 1,1-дихлоргексен-1 образуются два соединения: 1-хлор-2-этилмеркаптогексен-1 и 1,2-бис-(этилмеркапто)гексен-1.

2. При действии этилмеркаптида натрия на 1,2-дихлоргексен-1 и 1-хлоргексин-1 образуются те же самые соединения: 1-хлор-2-этилмеркаптогексен-1 и 1,2-бис-(этилмеркапто)гексен-1.

3. Гидролиз 1-хлор-2-этилмеркаптогексена-1 в кислой среде проходит с перегруппировкой и приводит к 1-этилмеркаптогексанону-1.

4. В кислой среде проходит замещение атома хлора у α-хлоркетонов на этилмеркаптогруппу при действии этилмеркаптана.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
11.VI.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. N. W. Gusa, H. McCombie, J. Chem. Soc. 1937, 767.
2. W. E. Truce, R. J. McManimie, J. Amer. Chem. Soc. 76, 5745 (1954); W. E. Parham, J. Hebeiling, J. Amer. Chem. Soc. 77, 1175 (1955).
3. W. E. Truce, M. M. Boudakian, R. F. Heine, R. J. McManimie, J. Amer. Chem. Soc. 78, 2743 (1956).
4. W. E. Truce, M. M. Boudakian, J. Amer. Chem. Soc. 78, 2748 (1956).
5. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и Л. И. Захаркин, Успехи химии 25, 665 (1956).
6. Л. И. Захаркин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1955, 1009.
7. A. Lerine, O. Gass, Амер. пат. 2179218, Chem. Abstrs. 34, 1336 (1940).
8. R. M. Joyce, Амер. пат. 2398430, Chem. Abstrs. 40, 3768 (1946).
9. Л. И. Захаркин и В. В. Корнева, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 852.
10. А. Н. Несмеянов, В. Н. Кост и Р. Х. Фрейдлина, Докл. АН СССР 103, 1029 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 3

Л. И. ЗАХАРКИН и Л. А. САВИНА

ДЕЙСТВИЕ ТРИЭТИЛАЛЮМИНИЯ И ДИИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЙГИДРИДА НА НЕКОТОРЫЕ АЛЛИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Циглером и сотрудниками [1,2] впервые было найдено, что алюминийорганические соединения типа R_3Al и R_2AlH, где R—алкил, способны присоединяться по двойной углерод-углеродной связи олефинов; ими было показано, что алюминийтриалкилы, не содержащие разветвления у β-углеродного атома, могут присоединяться только к α-олефинам строения $RCH = CH_2$ или к циклическим олефинам (например к циклогексену), а диалкилалюминийгидриды могут также еще присоединяться и к α-олефинам строения $RR_1C = CH_2$. Возможность присоединения R_3Al и R_2AlH к α-олефинам, содержащим какие-либо заместители или функциональные группы в цепи, не была исследована, если не считать неудачную попытку ввести в эту реакцию алкоголяты аллилового спирта [3]. Присоединение алюминийтриалкилов и диалкилалюминийгидридов к подобным α-олефинам явилось бы весьма удобным методом синтеза алюминийорганических соединений с заместителями или функциональными группами в боковой цепи.

В настоящей работе нами было изучено действие триэтилалюминия и диизобутилалюминийгидрида на аллильные соединения $CH_2 = CH — CH_2X$, где X —OR, SR и NR_2. При взаимодействии одного или двух молей триэтилалюминия с аллилпропиловым эфиром реакция присоединения не наступала, а происходило лишь расщепление аллиальной C—O-связи с образованием пропоксидиэтилалюминия и пентена-1. К подобному результату приводит также нагревание комплексного соединения триэтилалюминия с аллилпропиловым эфиром:

$$(C_2H_5)_3Al + CH_2 = CH — CH_2 — OC_3H_7 \rightarrow (C_2H_5)_2AlOC_3H_7 + CH_3CH_2CH_2CH = CH_2.$$

Аналогичным образом протекает реакция триэтилалюминия с диэтилаллиламином: образуется диэтиламинодиэтилалюминий и пентен-1:

$$(C_2H_5)_3Al + CH_2 = CH — CH_2N(C_2H_5)_2 \rightarrow (C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)_2 + C_3H_7CH = CH_2.$$

Строение пропоксидиэтилалюминия и диэтиламинодиэтилалюминия следовало из данных анализа и выделения пропилового спирта и диэтиламина соответственно при разложении водой. В реакции триэтилалюминия с этилаллилсульфидом нам не удалось выделить из реакционной смеси в чистом виде этилмеркаптодиэтилалюминий. При разложении смеси продуктов реакции водой был получен этилмеркаптан, из чего следует, что при реакции образуется меркаптоэтилдиэтилалюминий. В продуктах разложения не было найдено $C_2H_5CH(CH_3)CH_2SC_2H_5$, что указывает на отсутствие присоединения триэтилалюминия к этилаллилсульфиду. Таким образом, и в случае этилаллилсульфида реакция с триэтилалюминием проходит по схеме:

$$(C_2H_5)_3Al + CH_2 = CH — CH_2SC_2H_5 \rightarrow (C_2H_5)_3AlSC_2H_5 + C_3H_7CH = CH_2.$$

По-видимому, неспособность триэтилалюминия присоединяться по двойной связи изученных аллильных соединений может быть объяснена умень-

шением электронной плотности у гетероатома в результате комплексообразования, что приводит к уменьшению активности двойной связи.

В отличие от триэтилалюминия диизобутилалюминийгидрид сравнительно легко присоединяется по двойной связи изучаемых аллильных соединений с образованием смешанных алюминийорганических соединений с заместителем в алкильном радикале:

$$XCH_2CH=CH_2+(i\text{-}C_4H_9)_2AlH \rightarrow X\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ \diagup \quad \diagdown \\ \quad CH_2 \\ \diagdown \cdot \cdot \diagup \\ Al \\ \diagup \quad \diagdown \\ i\text{-}C_4H_9 \quad i\text{-}C_4H_9\end{matrix}$$

$X=C_2H_5O;\ C_3H_7O;\ (C_2H_5)_2N;\ C_2H_5S$

Подобные соединения недавно были получены довольно сложным путем — через магнийорганические соединения. Было показано, что они представляют собой внутрикомплексные соединения [4,5]. Полученные нами соединения без разложения перегоняются в вакууме и термически сравнительно устойчивы. Так, при нагревании $(C_2H_5)_2N(CH_2)_3Al(i\text{-}C_4H_9)_2$ разложение с выделением изобутилена происходит только при 240—250°, тогда как, например, триизобутилалюминий отщепляет молекулу изобутилена при температуре ниже 100°. Строение полученных продуктов присоединения установлено при помощи гидролиза, в результате которого выделялись изобутан и соответствующие пропильные производные:

$$C_4H_9)_2AlCH_2CH_2CH_2X \xrightarrow{H_2O} i\text{-}C_4H_{10}+CH_3CH_2CH_2X,$$

$$X=C_2H_5O;\ C_3H_7O;\ (C_2H_5)_2N;\ C_2H_5S.$$

Для доказательства того, что в нашем случае присоединение гидрида также идет по правилу Марковникова, как указано в вышеприведенной схеме, было проведено окисление пропоксипропилдиизобутилалюминия по схеме:

$$C_3H_7OCH_2CH_2CH_2Al(i\text{-}C_4H_9)_2 \xrightarrow{O} C_3H_7OCH_2CH_2CH_2OAl(O\text{-}i\text{-}C_4H_9)_2 \xrightarrow{H_2O}$$

$$\xrightarrow{H_2O} C_3H_7OCH_2CH_2CH_2OH+2i\text{-}C_4H_9OH$$

и после разложения полученного алкоголята выделены изобутиловый спирт и монопропиловый эфир триметиленгликоля. Оказалось, что взаимодействие диизобутилалюминийгидрида и фенилаллилового эфира приводит так же, как и в рассмотренных выше примерах с триэтилалюминием, к расщеплению аллильной С — О-связи. При разложении реакционной смеси водой был выделен фенол и не обнаружено никаких продуктов, указывающих на присоединение гидрида к двойной связи.

Мы попытались также присоединить диизобутилалюминийгидрид к двойной связи винилбутилового эфира. Но в результате реакции, идущей с саморазогреванием, были получены этилен, выделение которого начинается уже при 30—35°, и бутоксидиизобутилалюминий. Вероятно, первоначально образующееся алюминийорганическое соединение типа $R_2Al\text{-}CH_2CH_2OR$ очень неустойчиво, как и подобные ему магнийорганические соединения $XMgCH_2CH_2X$ [6,7], и разлагается с элиминированием этилена и образованием алкоголята:

$$(i\text{-}C_4H_9)_2AlH+CH_2=CH-OC_4H_9 \rightarrow [(i\text{-}C_2H_9)_2AlCH_2CH_2OC_4H_9] \rightarrow$$

$$\rightarrow (i\text{-}C_4H_9)_2AlOC_4H_9+CH_2=CH_2.$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все описанные ниже операции с алюминийорганическими соединениями проводились в атмосфере сухого и чистого азота с соблюдением необходимых мер предосторожности. Полученные соединения анализировались на содержание алюминия или по методу [8] или весовым методом.

Действие триэтилалюминия на пропилаллиловый эфир. К 19,7 *г* (0,18 моля) триэтилалюминия при перемешивании прибавлено 9 *г* (0,09 моля) пропилаллилового эфира при 10—11°. После 30-минутного перемешивания при комнатной температуре реакционная смесь нагрета в течение 7 час. при 130—135° и на следующий день разогнана в вакууме. В результате многократной разгонки выделено 7,1 *г* триэтилалюминия с т. кип. 89° (5 *мм*) и 6,9 *г* пропоксидиэтилалюминия с т. кип. 104—106° (5 *мм*)

Найдено %: Al 19,2; 19,2
$C_7H_{17}AlO$. Вычислено %: Al 18,75

Летучие продукты реакции собирались в соединенном с холодильником змеевике, охлажденном смесью ацетона и сухого льда. Сконденсировалось 1,8 *г* амилена с т. кип. 29—30°; n_D^{20} 1,3724

Найдено %: C 85,86; 85,21; H 14,24; 14,14
C_5H_{10}. Вычислено %: C 85,62; H 14,35

К охлажденному смесью льда и соли эфирному раствору пропоксидиэтилалюминия (10 *г*) по каплям прибавлено 10—15 *мл* воды. Выделялся этан. Осадок гидроокиси алюминия растворен добавлением разбавленной азотной кислоты. Эфирный слой отделен от водного, водный проэкстрагирован эфиром. Эфирный раствор высушен над сульфатом натрия. При перегонке выделено 2,7 *г* (65%) н.пропилового спирта с т. кип. 97—98°; n_D^{20} 1,3850; температуре плавления эфира 3,5-динитробензойной кислоты 73—74°. Смешанная проба с заведомым образцом депрессии температуры плавления не дала. При действии моля триэтилалюминия на моль пропилаллилового эфира получены аналогичные результаты.

Действие триэтилалюминия на диэтилаллиламин. К 20 *г* (0,18 моля) триэтилалюминия при перемешивании и охлаждении прибавлено 10 *г* (0,09 моля) диэтилаллиламина. Реакционная смесь нагрета в течение 10 час. при 140—150°. При перегонке в вакууме выделено 5,1 *г* триэтилалюминия с т. кип. 105—107° (14 *мм*) и 12 *г* диэтиламинодиэтилалюминия с т. кип. 141—145° (14 *мм*)

Найдено %: Al 16,9; 17,2
$C_8H_{20}AlN$. Вычислено %: Al 17,1

В ловушке, соединенной с холодильником, собрано 2 *мл* амилена с т. кип. 30°; n_D^{20} 1,3700.

Найдено %: C 85,54; H 14,48
C_5H_{10}. Вычислено %: C 85,62; H 14,38

К охлажденному эфирному раствору 10 *г* вещества при перемешивании прибавлено 12—15 *мл* воды. Выделялся этан. Осадок гидроокиси алюминия растворен добавлением щелочи. Из эфирного раствора выделено 2,5 *г* (46,5%) диэтиламина с т. кип. 55°; n_D^{20} 1,3869. Температура плавления кислого оксалата 208°. Смешанная проба с оксалатом диэтиламина плавилась без депрессии. При взаимодействии триэтилалюминия и диэтилаллиламина в соотношении моль на моль получены подобные результаты.

Действие триэтилалюминия на этилаллилсульфид. К 43,5 *г* (0,38 моля) охлажденного до 0° триэтилалюминия прибавлено 18,5 *г* (0,18 моля) этилаллилсульфида. Реакционная смесь нагрета в течение 9 час. при 135—140°. В результате многократной перегонки в вакууме выделено 13,8 *г* триэтилалюминия и 25,4 *г* фракции с т. кип. 105—125° (1 *мм*). Выделено ~2 *мл* амилена с т. кип. 30°; n_D^{20} 1,3718

Найдено %: C 85,25; 85,44; H 14,30; 14,39
C_5H_{10}. Вычислено %: C 85,62; H 14,38

20 *г* вещества с т. кип. 105—125° (1 *мм*) растворено в 50 *мл* чистого тетралина и разложено водой при очень медленном ее прибавлении и охлаждении реакционной смеси. Выделено 4,6 *г* этилмеркаптана; n_D^{20} 1,4295; d_4^{20} 0,8371; температура плавления тиоэфира, полученного из 2,4-динитрохлорбензола, 115°.

Диизобутилалюминийгидрид и диэтилаллиламин. К 33 *г* (0,3 моля) диэтилаллиламина при перемешивании прибавлено 13 *г* (0,09 моля) диизобутилалюминийгидрида. Реакционная смесь нагрета в течение 4 час. при 90—100°. Избыточный амин отогнан в вакууме при 15 *мм*. При перегонке в вакууме выделено 15 *г* 3-диэтиламинопропилдиизобутилалюминия с т. кип. 115—116° (1, 5 *мм*) (5)

Найдено %: Al 10,51; 10,80
$C_{15}H_{34}AlN$. Вычислено %: Al 10,58

Найден мол. вес криоскопически в бензоле 256,1; вычислен мол. вес 255,4.

12 *г* вещества в сухом эфире разложено водой. Выделялся изобутан. Осадок гидроокиси алюминия растворен добавлением раствора щелочи. Выделено 4,2 *г* (80%) диэтилпропиламина с т. кип. 111—112°; n_4^{20} 1,4070; d_4^{20} 0,744; найдено *MR* 38,12; вычислено *MR* 38,35; температура плавления хлоргидрата 204—205°. Литературные данные для диэтилпропиламина [9]: т. кип. 111, 5 —112,5°; d_4^{20} 0,742; n_D^{20} 1,4064; температура плавления хлоргидрата 205,5—206,5°.

Диизобутилалюминийгидрид и пропилаллиловый эфир. Смесь из 17 *г* (0,12 моля) диизобутилалюминийгидрида и 47 *г* (0,43 моля) пропилаллилового эфира нагрета при перемешивании в течение 8 час. при 75—80°. Избыточный пропилаллиловый эфир отогнан при 15 *мм*. Получено 20 *г* 3-пропоксипропилдиизобутилалюминия с т. кип. 103—104° (2 *мм*) наряду с небольшим количеством (4,1 *г*) высококипящей фракции, которая, по-видимому, состоит из различных продуктов окисления, так как при разложении ее был получен изобутиловый спирт (6)

Найдено %: Al 11,23; 11,44
$C_{14}H_{31}AlO$. Вычислено %: Al 11,16

15 *г* 3-пропоксипропилдиизобутилалюминия в 50 *мл* чистого тетралина разложено водой и раствором щелочи при хорошем перемешивании. Выделялся изобутан. Углеводородный раствор высушен сульфатом магния. Выделено 4,7 *г* (75%) дипропилового эфира с т. кип. 90—91°; n_D^{20} 1,3818; d_4^{20} 0,7492; найдено *MR* 31,66; вычислено *MR* 31,55. Литературные данные для ди-н. пропилового эфира [10], т. кип. 91—91,2°; $d_4^{19,4}$ 0,7465.

В аналогичных условиях при взаимодействии диизобутилалюминийгидрида и этилаллилового эфира получен 3-этоксипропилдиизобутилалюминий с т. кип. 100—101° (2 *мм*) с выходом 46% от теорет. (7)

Найдено %: Al 11,99; 12,15
$C_{13}H_{29}AlO$. Вычислено %: Al 11,84

Найден мол. вес криоскопически в бензоле 231,1; вычислен мол. вес 228,3.

При разложении водой выделен этилпропиловый эфир с т. кип. 63—64°; n_D^{20} 1,3695; найдено *MR* 26,93; вычислено *MR* 26,93; выход 74% от теорет.

Окисление пропоксипропилдиизобутилалюминия. Через раствор 13 *г* вещества в 40 *мл* сухого гептана пропускались сначала сухой воздух (1 час), затем сухой кислород (2,5 часа) до прекращения саморазогревания. После отгонки растворителя остаток смешивался с эфиром и разлагался водой с добавлением разбавленной азотной кислоты. Выделено 7,2 *г* изобутилового спирта (91%); n_D^{20} 1,3951; d_4^{20} 0,8041 и 5,1 *г* монопропилового эфира триметиленгликоля с т. кип. 172—173°; n_D^{20} 1,4200; d_4^{20} 0,9026; найдено *MR* 33,09; вычислено *MR* 33,08. Литературные данные для монопропилового эфира триметиленгликоля [11]: т. кип. 170—172°; d_4^{15} 0,9076.

Диизобутилалюминийгидрид и этилаллилсульфид. Смесь из 14 *г* (0,1 моля) диизобутилалюминийгидрида и 45 *г* (0,4 моля) этилаллилсульфида нагрета при перемешивании в течение 6 час. при 95—100° (до отрицательной пробы на гидрид). Избыточный этилаллилсульфид отогнан в небольшом вакууме. Получено 20,5 *г* 3-меркаптоэтилпропилдиизобутилалюминия с т. кип. 108° (1 *мм*)



Найдено %: Al 11,12; 11,20
$C_{13}H_{29}AlS$. Вычислено %: Al 11,06

15 *г* вещества в 60 *мл* абсолютного эфира разложено водой. Выделено 5,5 *г* (86%) этилпропилсульфида с т. кип. 116—117°; n_D^{20} 1,4431; d_4^{20} 0,8441. Литературные данные для этилпропилсульфида [12]: т. кип. 116—117°; d_4^{20} 0,8446.

Диизобутилалюминийгидрид и фенилаллиловый эфир. Смесь из 14 *г* (0,1 моля) диизобутилалюминийгидрида и 40 *г* (0,3 моля) фенилаллилового эфира нагрета при перемешивании в течение 6 час. при 90—100° (до отрицательной пробы на гидрид). Избыточный фенилаллиловый эфир отогнан в вакууме 10—15 *мм*. Остаток — вязкая, неперегоняющаяся масса — растворен в эфире и разложен водой с добавлением раствора щелочи. Из щелочного раствора выделено 5,5 *г* фенола, температуре плавления фенилуретана 125—126°. Из эфирного раствора выделено 3,5 *г* нейтральных продуктов с т. кип. 51—60° (1 *мм*), которые, по-видимому, получились в результате циклизации исходного эфира.

Диизобутилалюминийгидрид и винилбутиловый эфир. К 50 *г* (0,5 моля) винилбутилового эфира при перемешивании по каплям прибавлено 17 *г* (0,12 моля) диизобутилалюминийгидрида. Реакция шла с саморазогреванием. При 30—35° начиналось выделение этилена. Температура поднялась до 65° и начала падать, когда весь гидрид был прибавлен. Реакционная смесь нагрета в течение 4 час. при 70—80°. Избыток винилбутилового эфира отогнан при 20 *мм*. Получено 21 *г* н. бутоксидиизобутилалюминия с т. кип. 151—152° (3 *мм*)

Найдено %: Al 12,5; 12,6
$C_{12}H_{27}AlO$. Вычислено %: Al 12,6

Выделяющийся газ представлял собой чистый этилен. Получен 1,2-дибромэтан с т. кип. 129—130°; n_D^{20} 1,5370.

20 *г* бутоксидиизобутилалюминия в 75 *мл* эфира разложено небольшим количеством воды. Выделено 6,6 *г* н. бутилового спирта с т. кип. 116—117°; выход количественный. В ловушке, поставленной после холодильника, собрано изобутана 17 *мл* при 0° (по теории 17,6 *мл*).

ВЫВОДЫ

1. При взаимодействии триэтилалюминия с $CH_2{=}CH{-}CH_2X$, где $X = OR, NR_2$ и SR, имеет место расщепление аллильной С—Х-связи с образованием непредельного углеводорода и соответствующих $(C_2H_5)_2AlX$.

2. Диизобутилалюминийгидрид присоединяется к $CH_2{=}CH{-}CH_2X$ с образованием $(i\text{-}C_4H_9)_2AlCH_2CH_2CH_2X$, где $X = OR$, NR_2 и SR.

3. Действие диизобутилалюминийгидрида на винилбутиловый эфир приводит к элиминированию этилена и образованию диизобутилбутоксиалюминия.

Институт элементоорганических соединений Академии наук СССР

Поступило 14. VI. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Ziegler, H. G. Gellert и др., Liebigs Ann. Chem. 589, 91 (1954).
2. K. Ziegler, Angew. Chemie 64, 323 (1952).
3. K. Ziegler, Angew. Chemie 68, 721 (1950).
4. G. Bähr, G. E. Müller, Ber. 88, 251 (1955).
5. G. Bähr, G. E. Müller, Ber. 88, 1765 (1955).
6. R. Tallman, J. Amer. Chem. Soc. 56, 126 (1934).
7. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и Э. Т. Кан, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1950, 531.
8. O. Glemser, L. Thelen, Angew. Chemie 62, 269 (1950).
9. N. J. Leonard, F. M. Kraft, V. Wolfman, J. Amer. Chem. Soc. 70, 867 (1948).
10. Th. Van Hove, Chem. Zbl. 1907, I, 235.
11. M. H. Palomaa, Chem. Zbl. 1913, II, 1956.
12. H. Hepworth, J. Chem. Soc. 119, 1254 (1921).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 3

К. А. АНДРИАНОВ и Л. И. МАКАРОВА

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЖИДКИХ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЭФИРНЫЕ ГРУППЫ В РАДИКАЛАХ

Жидкие полидиметилсилоксаны с линейной структурой цепей молекул и с концевыми триметилсилильными группами были изучены в ряде работ [1—4]. Хорошая теплостойкость и малый температурный коэффициент вязкости обеспечили жидким полидиметилсилоксанам большое практическое применение. Между тем известно, что полидиметилсилоксаны при нанесении на металл не образуют сплошной пленки, поэтому они не защищают металл от коррозии. Это обстоятельство сказывается также и на плохой смазывающей способности полидиметилсилоксановых жидкостей. Естественно, что указанные недостатки пытаются устранять введением в полидиметилсилоксановые жидкие полимеры различных полярных веществ, обладающих хорошей смачивающей способностью. Однако введение добавок связано с трудностями совмещения последних с жидкими полидиметилсилоксанами. Мы поставили задачу синтезировать и изучить свойства жидких полидиметилсилоксанов с линейной структурой цепей молекул и с концевыми триметилсилильными группами, у которых в боковых метильных радикалах введены полярные группы.

В предыдущих сообщениях описаны жидкие полимеры указанного типа, содержащие в радикалах, связанных с кремнием, различные замещенные аминогруппы [5] и галоидные атомы [6]. Описаны также полидиметилсилоксаны с хлором в боковой метильной группе [7] и полидиметилсилоксаны, содержащие в концевых триметилсилильных группах сложноэфирные этилкарбоксиэтильные группы [8].

Синтез жидких полимеров с указанной ниже структурой молекул был осуществлен нами реакцией совместного гидролиза монофункционального триметилацетоксисилана с дифункциональными кремнеорганическими соединениями, содержащими простую или сложную эфирную группы в метильном радикале, связанном с кремнием. Синтез соединений, содержащих в молекуле ацетоксиметильные группы в боковых метильных радикалах и концевые триметилсилильные группы, проводили путем согидролиза триметилацетоксисилана с ацетоксиметилметилдиацетоксисиланом по реакции:

$$2(CH_3)_3SiOCOCH_3 + n\,\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_2OCOCH_3}{Si}}(OCOCH_3)_2 \xrightarrow{H_2O}$$

$$\rightarrow (CH_3)_3SiO - \left[- \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_2OCOCH_3}{Si}} - O - \right]_n - Si(CH_3)_3 + (2n+2)\,CH_3COOH$$

В результате исследования этой реакции установлено, что согидролиз идет только с отщеплением ацетатных групп у атома кремния без раз-

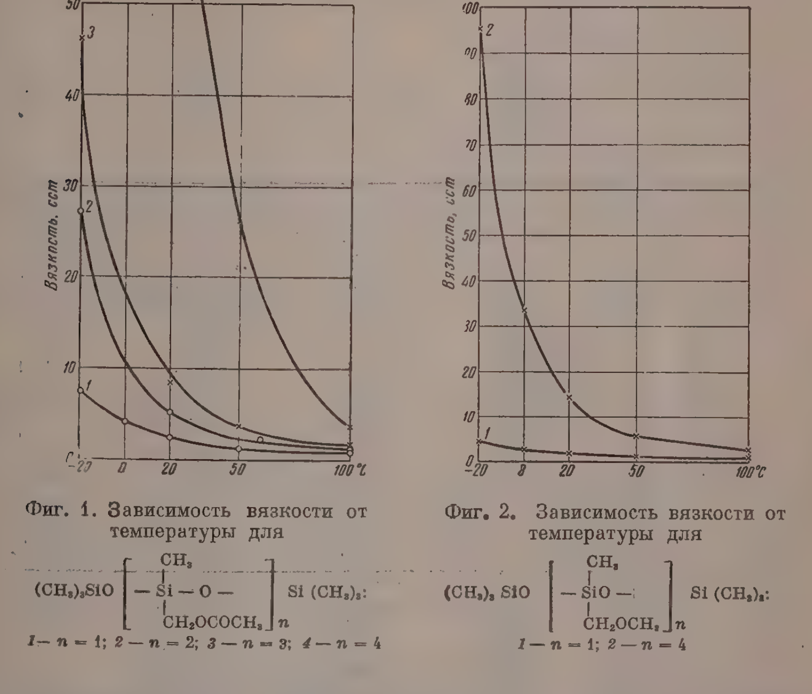
рыва связи Si — C. Были выделены четыре индивидуальных соединения, которые соответствовали указанной формуле при $n = 1, 2, 3$ и 4. Свойства полученных соединений приведены в табл. 1.

Жидкие полидиметилсилоксаны, содержащие простые эфирные группы в метильных радикалах, были получены реакцией согидролиза триметилацетоксисилана с метилалкоксиметилдиэтоксисиланом по схеме:

$$2(CH_3)_3SiOCOCH_3 + n\,\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_2OR}{Si}}(OC_2H_5)_2 \xrightarrow{H_2O}$$

$$\rightarrow (CH_3)_3SiO - \left[- \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_2OR}{Si}} - O \right]_n - Si(CH_3)_3 + 2\,CH_3COOH + 2n\,C_2H_5OH.$$

При этой реакции также не наблюдали разрыва связи Si—C, происходил лишь гидролиз ацетатных и этоксильных групп, связанных с кремнием. Были получены соединения, отвечающие приведенной формуле и содержа-



Фиг. 1. Зависимость вязкости от температуры для

$$(CH_3)_3SiO\left[- \underset{\displaystyle CH_2OCOCH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{Si}} - O - \right]_n Si(CH_3)_3:$$

1 — n = 1; 2 — n = 2; 3 — n = 3; 4 — n = 4

Фиг. 2. Зависимость вязкости от температуры для

$$(CH_3)_3SiO\left[- \underset{\displaystyle CH_2OCH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{Si}}O - \right]_n Si(CH_3)_3:$$

1 — n = 1; 2 — n = 4

щие метоксиметильную группу — CH_2OCH_3, со степенью полимеризации $n = 1$ и 4, и соединения, содержащие этоксиметильную группу, со степенью полимеризации $n=1$ и 3. Свойства этих соединений приведены в табл. 2.

У указанных соединений, выделенных в чистом виде, определены физические свойства и исследована зависимость вязкости от температуры в интервале от -20 до $+100°$. При этом установлено, что зависимость вязкости от температуры увеличивается с ростом цепи полимерной молекулы (фиг. 1, 2, 3). Энергия активации вязкого течения, рассчитанная по

Таблица 1

№ по пор.	Наименование вещества	Формула вещества	Т. кип. в °C (*p* в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	MR		Энергия активации вязкого течения 0 + 100° в *ккал/моль*
						найдено	вычислено	
1	1,3-Гексаметил-2-ацетоксиметил-2-метилтрисилоксан	$(CH_3)_3SiO{-}Si(CH_2OCOCH_3)(CH_3){-}O{-}Si(CH_3)_3$	55—60 (5)	1,4058	0 9274	77,84	78,63	3,32
2	1, 4-Гексаметил-2, 3-ди-(ацетоксиметил)-2, 3-диметилтетрасилоксан	$(CH_3)_3SiO{-}[{-}Si(CH_2OCOCH_3)(CH_3){-}O{-}]_2{-}Si(CH_3)_3$	120—122 (5)	1,4190	1,0109	106,91	108,37	4,30
3	1, 5-Гексаметил-2, 3, 4-три-(ацетоксиметил)-2, 3, 4-триметилпентасилоксан	$(CH_3)_3SiO{-}[{-}Si(CH_2OCOCH_3)(CH_3){-}O{-}]_3{-}Si(CH_3)_3$	140—145 (5)	1,4278	1,0706	134,59	138,01	5,10
4	1, 6-Гексаметил-2, 3, 4, 5-тетра-(ацетоксиметил)-2, 3, 4,5-тетраметилгексасилоксан	$(CH_3)_3SiO{-}[{-}Si(CH_2OCOCH_3)(CH_3){-}O{-}]_4{-}Si(CH_3)_3$	куб. ост.	1,4430	1,1320	164 51	167,87	6,28

уравнению Аррениуса $\eta = Ae^{E/kT}$ для интервала температур от 0 до 100°, также возрастет с увеличением степени полимеризации. Так, для жидкостей ряда

$$(CH_3)_3SiO-\left[-\underset{CH_3}{\overset{CH_2OCOCH_3}{Si}}-O-\right]_n Si(CH_3)_3$$

где $n=1, 2, 3, 4$, энергия активации возрастает с 3,32 *ккал/моль* при $n=1$ до 6,28 *ккал/моль* при степени полимеризации $n=4$. Для соединений ряда

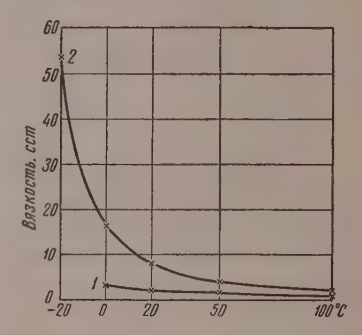
$$(CH_3)_3SiO-\left[-\underset{CH_3}{\overset{CH_2OCH_3}{Si}}-O-\right]_n-Si(CH_3)_3$$

энергия активации возрастает с 2,69 *ккал/моль* для $n=1$ до 5,18 *ккал/моль* для $n=4$. Меньшая величина энергии активации в этом случае объясняется меньшей полярностью алкосиметильной группы по сравнению с ацетоксиметильной. Полярные группы в метильном радикале у соединений общей формулы

$$(CH_3)_3SiO-\left[-\underset{CH_3}{\overset{CH_2X}{Si}}-O-\right]_n-Si(CH_3)_3,$$

где X — полярная группа, оказывают большое влияние на физические свойства полимерных соединений. Структура полярной группы в метильном радикале полимерной молекулы имеет существенное значение. Сравнение соединений строения

$$(CH_3)_3SiO-\left[-\underset{CH_2X}{\overset{CH_3}{Si}}-O-\right]_n-Si(CH_3)_3$$



Фиг. 3. Зависимость вязкости от температуры для

$$(CH_3)_3SiO\left[-\underset{CH_2OC_2H_5}{\overset{CH_3}{SiO}}-\right]_n Si(CH_3)_3$$

$1-n=1$; $2-n=3$

со степенью полимеризации $n=2$ показывает, что чем больше полярность группы, тем больше энергия активации вязкого течения, характеризующая силы межмолекулярного взаимодействия. В табл. 3 дано сравнение свойств соединений указанного строения. Это сравнение позволяет расположить исследуемые полярные группы по активности их влияния на силы межмолекулярного взаимодействия полимеров в следующий ряд:

$$-CH_2NHC_6H_5 > -CH_2OCOCH_3 > -CH_2OC_2H_5 > -CH_2OCH_3 > -$$
$$-CH_2N(C_2H_5)_2 > -CH_3$$

При сравнении температур замерзания, приводимых в табл. 3 соединений, можно видеть, что величина полярной группы для случая трисилоксанов оказывает бóльшее влияние на изменение температуры замерзания, чем ее полярность. У тетрасилоксанов влияние полярности групп выражено более резко. Следовательно, в трисилоксанах разветвление цепи молекулы является определяющим фактором, приводящим к понижению температуры замерзания. И только в тетрасилоксанах полярная $-CH_2OCOCH_3$-группа резко повышает температуру замерзания. Темпера-

Таблица 2

№ по пор.	Наименование вещества	Формула вещества	Т. кип. в °C (p в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	*MR*		Энергия активации вязкого течения в *ккал/моль*
						найдено	вычислено	
1	1, 3-Гексаметил-2-метоксиметил-2-метилтрисилоксан	$(CH_3)_3SiO{-}Si(CH_2OCH_3)(CH_3){-}O{-}Si(CH_3)_3$	100—105 (10)	1,4080	0,8956	73,28	73,96	2,69
2	1, 6-Гексаметил-2,3,4,5-тетра-(метоксиметил)-2,3,4, 5-тетраметилгексасилоксан	$(CH_3)_3SiO{-}[{-}Si(CH_2OCH_3)(CH_3){-}O{-}]_4{-}Si(CH_3)_3$	Куб. ост.	1,4180	1,0066	148,70	149,17	5,18
3	1, 3-Гексаметил-2-этоксиметил-2-метилтрисилоксан	$(CH_3)_3SiO{-}Si(CH_2OC_2H_5)(CH_3){-}O{-}Si(CH_3)_3$	70—107 (7)	1,4040	0,9114	76,64	78,51	2,83
4	1, 5-Гексаметил-2, 3, 4-три-(этоксиметил)-2, 3, 4-триметилпентасилоксан	$(CH_3)_3SiO{-}[{-}Si(CH_2OC_2H_5)(CH_3){-}O{-}]_3{-}Si(CH_3)_3$	143—150 (5)	1,4102	0,9698	131,87	135,41	4,67

Таблица 3

№ по пор.	Наименование вещества	Формула вещества	Т. кип. в °С (*p* в *мм* рт. ст.)	Т. замерзания в °С	d_4^{20}	n_D^{20}	Вязкость при 25° в *сст*	Энергия активац. вязкого течения в *ккал/моль*	Ссылка на литературу
		Гексаметилтрисилоксаны							
1	1,3-Гексаметил-2,2-диметилтрисилоксан	$(CH_3)_3SiO-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{Si}}-O-Si(CH_3)_3$	153 (760)	−80	0,9200	1,3843	1,04	2,08	[7, 9]
2	1,3-Гексаметил-2-метил-2-хлорметилтрисилоксан	$(CH_3)_3SiO-\overset{CH_2Cl}{\underset{CH_3}{SiO}}-Si(CH_3)_3$	102 (40)	−85	0,9180	1,4058	1,4	3,0	[10]
3	1,3-Гексаметил-2-(диэтиламинометил)-2-метилтрисилоксан	$(CH_3)_3SiO-\overset{CH_3}{\underset{CH_2N(C_2H_5)_2}{SiO}}-Si(CH_3)_3$	68—71 (3)	−100	0,8561	1,4128	2,0	2,62	[5]
4	1,3-Гексаметил-2-фениламинометил-2-метилтрисилоксан	$(CH_3)_3SiO-\overset{CH_3}{\underset{CH_2NHC_6H_5}{SiO}}-Si(CH_3)_3$	136—140 (4)	−93	0,9439	1,4650	—	3,35	[5]
5	1,3-Гексаметил-2-ацетоксиметил-2-метилтрисилоксан	$(CH_3)_3SiO-\overset{CH_3}{\underset{CH_2OCOCH_3}{SiO}}-Si(CH_3)_3$	55—60 (5)	−102	0,9274	1,4058	2,0	3,32	
6	1,3-Гексаметил-2-метоксиметил-2-метилтрисилоксан	$(CH_3)_3SiO-\overset{CH_3}{\underset{CH_2OCH_3}{SiO}}-Si(CH_3)_3$	100—105 (10)	−106	0,8956	1,4080	1,50	2,69	
7	1,3-Гексаметил-2-этоксиметил-2-метилтрисилоксан	$(CH_3)_3SiO-\overset{CH_3}{\underset{CH_2OC_2H_5}{SiO}}-Si(CH_3)_3$	100—107 (7)	−105	0,9114	1,4040	1,50	2,83	

Таблица 3 (продолжение)

№ по пор.	Наименование вещества	Формула вещества	Т. кип. в °С (p в *мм* рт. ст.)		Т. замерзания в °С	d_4^{20}	n_D^{20}	Вязкость при 25° в *сст*	Энергия активац. вязкого течения в *ккал/моль*	Ссылка на литературу
		Гексаметилтетрасилоксаны								
8	1,4-Гексаметил-2,2,3,3-тетраметилтетрасилоксан	$(CH_3)_3SiO\left[-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}O-\right]_2Si(CH_3)_3$	192 (194)	(7)	—76 (—80)	0,8510 (0,8736)	1,3872 (1,3895)	1,53	2,51	[4]
9	1,4-Гексаметил-2,3-ди-(хлорметил)-2,3-диметилтетрасилоксан	$(CH_3)_3SiO\left[-\underset{CH_2Cl}{\overset{CH_3}{Si}}O-\right]_2Si(CH_3)_3$	162	(40)	—77	1,006	1,4212	3,60	3,29	[7]
10	1,4-Гексаметил-2,3-ди-(диэтиламинометил)-2,3-диметилтетрасилоксан	$(CH_3)_3SiO\left[-\underset{CH_2N(C_2H_5)_2}{\overset{CH_3}{Si}}O-\right]_2Si(CH_3)_3$	115—130	(3)	—93	0,8909	0,4205	4,50	3,19	[5]
11	1,4-Гексаметил-2,3-ди-(ацетоксиметил)-2,3-диметилтетрасилоксан	$(CH_3)_3SiO\left[-\underset{CH_2OCOCH_3}{\overset{CH_3}{Si}}O-\right]_2Si(CH_3)_3$	120—122	(5)	—68	1,0109	1,4190	4,50	4,30	
12	1,4-Гексаметил-2,3-ди-(фениламинометил)-2,3-диметилтетрасилоксан	$(CH_3)_3SiO\left[-\underset{CH_2NHC_6H_5}{\overset{CH_3}{Si}}O-\right]_2Si(CH_3)_3$	218—219	(5)	—60	1,028	1,5050	—	6,42	[5]

тура замерзания при переходе от 1,3-гексаметил-2-диметилтрисилоксана к 1,4-гексаметил-2,2,3,3-тетраметилтетрасилоксану повышается на 4°, а при переходе от 1,3-гексаметил-2-ацетоксиметил-2-метилтрисилоксана к 1,4-гексаметил-2,3-ди-(ацетоксиметил)-2,3-диметилтетрасилоксану повышается на 34°.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе применялись следующие исходные соединения, синтез которых производился нами по методикам, описанным ранее [11].

1) $(CH_3)_3SiOCOCH_3$; т. кип. 103—105°; n_D^{20} 1,4070;

2) $CH_3OCH_2(CH_3)Si(OC_2H_5)_2$; т. кип. 139—141°; n_D^{20} 1,4088;

3) $C_2H_5OCH_2(CH_3)Si(OC_2H_5)_2$; т. кип. 148—150°; n_D^{20} 1,4120;

4) $CH_3OCOCH_2(CH_3)Si(OCOCH_3)_2$: т. кип. 90—95° (20 *мм*); n_D^{20} 1,4321.

Совместный гидролиз ацетоксиметилметилдиацетоксисилана и триметилацетоксисилана. Гидролиз проводился в трехгорловой колбе с мешалкой, термометром, капельной воронкой и обратным холодильником. 90 *мл* дистиллированной воды помещалось в колбу, из капельной воронки приливалась смесь 45,5 *г* (0,34 моля) триметилацетоксисилана и 44,2 *г* (0,14 моля) ацетоксиметилметилдиацетоксисилана. Происходило разогревание смеси до 25°. После введения ацетатов реакционная смесь нагревалась при 58—60° при энергичном перемешивании 8 час. По окончании нагревания верхний — масляный слой — отделялся от водного, отмывался дистиллированной водой от уксусной кислоты, сушился сульфатом натрия и перегонялся в вакууме. Вес масляного слоя 49,9 *г* (89,9% от теорет.). Вся жидкость перегналась в интервале 55—200° (5 *мм*). Для анализа были взяты следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 55—60° (5 *мм*); n_D^{20} 1, 4070: вес 5,7 *г*
Фр. IV, т. кип. 120—122° (5 *мм*); n_D^{20} 1,4190; вес 5,0 *г*
Фр. V, т. кип. 140—145° (5 *мм*); n_D^{20} 1,4278; вес 4,95

и кубовый остаток, который был очищен трехкратным фильтрованием.

В указанных фракциях и кубовом остатке определены элементарный состав, молекулярный вес, исследована зависимость вязкости от температуры и рассчитаны энергии активации вязкого течения. Были выделены следующие соединения:

1) 1,3-Гексаметил-2-ацетоксиметил-2-метилтрисилоксан: т. кип. 55—60° (5 *мм*); n_D^{20} 1,4058; d_4^{20} 0,9274; вес 5,7 *г*; найдено *MR* 77,84,: вычислено *MR* 78,63; найдено *M* 284; вычислено *M* 294

Найдено %: C 41,59; H 8,67; Si 27,02
$C_{10}H_{26}O_4Si_3$. Вычислено %: C 40,81; H 8,84; Si 28,57

2) 1,4-Гексаметил-2,3-ди-(ацетоксиметил)-2,3-диметилтетрасилоксан: т.

кип. 120—122° (5 *мм*); n_D^{20} 1,4190; d_4^{20} 1,0109; найдено *MR* 106,91; вычислено *MR* 108,37; вес 5,0 *г*; найдено *M* 409; вычислено *M* 426

Найдено %: C 38,22; H 7,74; Si 26,27
$C_{14}H_{34}O_7Si_4$. Вычислено %: C 39,43; H 7,98; Si 26,29

3) 1,5-Гексаметил-2,3,4-три-(ацетоксиметил)-2,3,4-триметилпентасилоксан: т. кип. 140—145° (5 *мм*); n_D^{20} 1,4278; d_4^{20} 1,0706; найдено *MR* 134,5; вычислено *MR* 138,0; вес 4,9 *г*; найдено *M* 560; вычислено *M* 558

Найдено %: C 38,58; H 7,17; Si 24,23
$C_{18}H_{42}O_{10}Si_5$. Вычислено %: C 38,70; H 7,52, Si 25,0

4) 1,6-Гексаметил-2,3,4,5-тетра-(ацетоксиметил)-2,3,4,5-тетраметилгексасилоксан; n_D^{20} 1,4430; d_4^{20} 1,1320; найдено *MR* 164,5; вычислено *MR* 167,8; найдено *M* 702; вычислено *M* 690

Найдено %: C 36,50: H 6,05; Si 22,89
$C_{22}H_{50}O_{13}Si_6$. Вычислено %: C 38,55; H 7,24; Si 24,34

Совместный гидролиз метоксиметилметилдиэтоксисилана и триметилацетоксисилана. Смесь 13,5 *г* метоксиметилметилдиэтоксисилана, 10,0 *г* триметилацетоксисилана, 25 *мл* 1%-ного водного раствора HCl помещалась в трехгорлую колбу с мешалкой и термометром. Смесь нагревалась 18 час. при 58—60° при энергичном размешивании. По окончании нагревания масляный слой отделялся от водного, промывался водой до отрицательной реакции на Cl-ион, сушился над сульфатом натрия и перегонялся в вакууме. Вес продукта гидролиза 16,8 *г* (выход 83,5% от теорет.). В результате разгонки под вакуумом удалось выделить лишь два члена ряда

$$(CH_3)_3SiO\left[-\underset{\displaystyle CH_2OCH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}}-O-\right]_n Si(CH_3)_3, \text{ где } n = 1 \text{ и } 4$$

Очевидно, согидролиз прошел недостаточно глубоко. Выделены следующие соединения:

1) 1,3-Гексаметил-2-метоксиметил-2-метилтрисилоксан: т. кип. 100—105° (10 *мм*); n_D^{20}1,4080; d_4^{20} 0,8956; найдено *MR* 73,28; вычислено *MR* 73,96; найдено *M* 267; вычислено *M* 266

Найдено %: C 41,21; H 8,79; Si 29,96
$C_9H_{26}O_3Si_3$. Вычислено %: C 40,60; H 9,77; Si 31,57

2) 1,6-Гексаметил-2,3,4,5-тетра-(метоксиметил)-2,3,4,5-тетраметилгексасилоксан, кипящий выше 180° (10 *мм*); вес 2,0 *г*; n_D^{20} 1,4180; d_4^{20} 1,0066; найдено *MR* 148,7; вычислено *MR* 149,17; найдено *M* 574; вычислено *M* 578

Найдено %: C 36,71; H 7,76; Si 30,00
$C_{18}H_{50}O_9Si_6$. Вычислено %: C 37,37; H 8,65; Si 29,08

Совместный гидролиз этоксиметилметилдиэтоксисилана и триметилацетоксисилана. Гидролиз проводился в аналогичных условиях. Смесь, состоящая из 22,2 *г* триметилацетоксисилана, 32,4 *г* этоксиметилметилдиэтоксисилана и 55 *мл* 1%-ного водного раствора HCl, нагревалась 20 час. при температуре 58—60° в трехгорлой колбе с мешалкой. Промытый и высушенный масляный слой перегонялся под вакуумом. В результате разгонки выделены следующие соединения:

1) 1,3-Гексаметил-2-этоксиметил-2-метилтрисилоксан; т. кип. 70—107° (7 *мм*); n_D^{20} 1,4040; d_4^{20} 0,9114; найдено *MR* 76,64; вычислено *MR* 78,51; найдено *M* 285; вычислено *M* 280

Найдено %: C 41,91; H 8,81; Si 28,65
$C_{10}H_{28}O_3Si_3$. Вычислено %: C 42,85; H 10,00; Si 30,00

2) 1,5-Гексаметил-2,3,4-три-(этоксиметил)-2,3,4-триметилпентасилоксан: т. кип. 143—150° (5 *мм*); вес 5,3 *г*; n_D^{20} 1,4102; d_4^{20} 0,9698; найдено *MR* 131, 87; вычислено *MR* 135,44; найдено *M* 505; вычислено *M* 503

Найдено %: C 39,60; H 8,91; Si 29,6
$C_{18}H_{48}O_7Si_5$. Вычислено %: C 41,86; H 9,30; Si 27,13

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы новые кремнеорганические жидкие линейные полимеры различной степени полимеризации следующего строения:

$$(CH_3)_3SiO\left[-\underset{\displaystyle CH_3X}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}}-O-\right]_n Si(CH_3)_3,$$

где X = — OCH_3; —OC_2H_5; —$OCOCH_3$, и изучены их основные свойства.

2. Исследована зависимость вязкости полученных соединений от температуры и установлено, что эта зависимость выражена более резко у соединений, содержащих в метильном радикале ацетатные группы.

3. Энергия активации вязкого течения, определенная для интервала температур 0°÷100°, у исследованных соединений зависит от природы полярной группы, входящей в молекулу. Исследованные группы по их активности влияния на силы межмолекулярного взаимодействия у соединений строения:

$$(CH_3)_3SiO\left[-\underset{\displaystyle CH_2X}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}}O-\right]_n Si(CH_3)_3$$

можно расположить в следующий ряд:

$$-NHC_6H_5 > -OCOCH_3 > -Cl > -OC_2H_5 > -OCH_3 > -N(C_2H_5)_2 > -H.$$

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
13. VI. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Patnod, D. Wilcock, J. Amer. Chem. Soc. 68, 358 (1946).
2. D. Wilcock, J. Amer. Chem. Soc. 68, 691 (1946).
3. К. А. Андрианов, Кремнеорганические соединения, ГХИ, 1955, гл. IX.
4. M. Hunter, E. Warrick, J. Hyde, C. Currie, J. Amer. Chem. Soc. 68, 2284 (1946).
5. К. А. Андрианов и Л. М. Волкова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 577.
6. К. А. Андрианов и В. А. Одинец, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 684.
7. J. L. Speier, J. Amer. Chem. Soc. 71, 273 (1949).
8. J. L. Sommer, R. Pioch, J. Amer. Chem. Soc. 75, 6337 (1953).
9. R. Kriebble, J. Elliott, J. Amer. Chem. Soc. 68, 2291 (1946).
10. А. В. Топчиев, Н. С. Лезнов и Н. С. Наметкин, Успехи химии 20, 714 (1951).
11. К. А. Андрианов и Л. И. Макарова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 569.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 3

К. А. АНДРИАНОВ и *В. А. ОДИНЕЦ*

О РЕАКЦИИ ГИДРОЛИЗА ХЛОРФЕНИЛТРИХЛОРСИЛАНОВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

Реакции гидролиза алкил-(арил)хлорсиланов и алкил-(арил)алкоксисиланов лежат в основе синтеза различных технически ценных полиорганосилоксанов, поэтому изучение этих реакций имеет большой не только теоретический, но и практический интерес. При гидролизе трифункциональных органохлорсиланов и органоалкоксисиланов только метилтрихлорсилан и метилтриалкоксисилан образуют полимеры, которые по их свойствам (потеря растворимости и неплавкость) можно отнести к полимерам, имеющим сшитые или пространственные молекулы.

Фенилтрихлорсиланы при гидролизе их избытком воды дают полифенилсилоксаны, хорошо растворимые в органических растворителях и плавящиеся при нагревании. Больше того, они при длительном нагревании при 200° не теряют растворимость в органических растворителях и плавятся. Это показывает, что образующиеся при гидролизе фенилтрихлорсиланов в избытке воды полимеры имеют отличную от сшитых и пространственных молекул структуру. Из литературы [1] известно, что при гидролизе этил-, изобутил- изоамил- и н. гексилтриэтоксисиланов недостатком воды были получены линейные полимеры следующего строения:

$$C_2H_5O - \left[\begin{array}{c} R \\ | \\ Si - O \\ | \\ OC_2H_5 \end{array} \right]_n C_2H_5$$

$n = 2, 3, 4, 5, 6, 7.$

Позднее, при частичном гидролизе метилтриэтоксисилана был также выделен ряд аналогичных соединений [2].

При гидролизе этилтриэтоксисилана и метилтриэтоксисилана удалось выделить в небольшом количестве (несколько процентов) сложные циклы следующего строения [3]:

$$\begin{array}{ccccccc} & CH_3 & & CH_3 & & CH_3 & \\ & | & & | & & | & \\ C_2H_5O- & Si & -O- & Si & -O- & Si & -OC_2H_5 \\ & | & & | & & | & \\ & O & & O & & O & \\ & | & & | & & | & \\ C_2H_5O- & Si & -O- & Si & -O- & Si & -OC_2H_5 \\ & | & & | & & | & \\ & CH_3 & & CH_3 & & CH_3 & \end{array}$$

$$\begin{array}{c} CH_3 \quad OC_2H_5 \qquad\qquad\qquad C_2H_5O \quad CH_3 \\ Si \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad Si \\ O \quad O \qquad\qquad\qquad\qquad O \quad O \\ CH_3{-}Si \quad\; Si{-}O{-}Si \quad\; Si{-}CH_3 \\ C_2H_5O \quad O \quad CH_3 \qquad CH_3 \quad O \quad OC_2H_5 \end{array}$$

$$\begin{array}{c} CH_3 \qquad CH_3 \\ Si{-}O{-}Si \\ CH_3 \quad O \quad O \quad O \quad O \quad CH_3 \\ Si \qquad\qquad\qquad\qquad Si \\ C_2H_5O \quad O \quad O \quad O \quad O \quad OC_2H_5 \\ Si{-}O{-}Si \\ CH_3 \qquad CH_3 \end{array}$$

Кроме того, были получены также циклические полимеры, не содержащие функциональных групп — гексаэтилциклосилоксан $(C_2H_5SiO_{1,5})_6$ и октаэтилциклооктосилоксан $(C_2H_5SiO_{1,5})_8$ [4]. В количестве 1—9% были выделены октамеры метил-, этил-, н. пропил-, н. бутил- и гексилциклосилоксаны [5]. Одним из авторов совместно с Ждановым было показано, что при гидролизе фенилтрихлорсилана водой образуются циклические продукты [6]. В обсуждаемой работе было проведено исследование реакции гидролиза хлорфенилтрихлорсиланов в водных средах при 36—38°. Опыты показали, что во всех случаях получались твердые хрупкие полимеры, хорошо растворимые в органических растворителях с резко выраженными температурами плавления. После длительного нагревания их при 200° они сохраняют термопластические свойства и хорошую растворимость в органических растворителях.

Исследование продуктов реакции гидролиза хлорфенилтрихлорсиланов показало, что гидролиз протекает по следующей схеме:

$$n\, Cl_mC_6H_{5-m}SiCl_3 + n\, H_2O \rightarrow (Cl_mC_6H_{5-m}SiO_{1,5})_n + n\, HCl$$

Анализ полученных полимеров на содержание функциональных групп показал отсутствие хлора и гидроксильных групп, связанных с атомами кремния. Рентгеновские исследования указали на наличие в полимерах кристаллической фазы. Полимеры плавились в узком интервале температур, что также типично для кристаллических веществ (табл. 1).

Таблица 1

Наименование полимера	Формула полимера	Т. пл. в °С	Мол. вес	
			найден.	вычислен.
Полихлорфенилсилоксан	$(ClC_6H_4SiO_{1,5})_5$	140—145	835	818
Полидихлорфенилсилоксан	$(Cl_2C_6H_3SiO_{1,5})_5$	146—151	933	990
Političрихлорфенилсилоксан	$(Cl_3C_6H_2SiO_{1,5})_5$	155—162	1124	1162
Политетрахлорфенилсилоксан	$(Cl_4C_6HSiO_{1,5})_5$	168—174	1275	1335
Полипентахлорфенилсилоксан	$(Cl_5C_6SiO_{1,5})_5$	170—176	1410	1495

На основании аналитических данных и определения молекулярного веса полученные полихлорфенилсилоксаны представляют собой полимеры со средней степенью полимеризации ($n = 5$). Однако это только средняя степень полимеризации полученных полимеров. При фракционированной кристаллизации полипентахлорфенилсилоксана с т.пл. 170—176° из ацетонового раствора удалось выделить четыре кристаллические фракции, различающиеся по температуре плавления: фр. 1, т. пл. 120—124°, фр. II, т. пл. 132—135°; фр. III, т. пл. 188—193°, фр. IV, т. пл. 210—215° и пятая аморфная фракция с температурой плавления выше 300°, а из политетрахлорфенилсилоксана с т. пл. 168—174°— четыре фракции аморфных продуктов: фр. I, т. пл. 137—143°, фр. II, т. пл. 155—160°, фр. III, т. пл. 163—167° и фр. IV, т. пл. 169—172°. Это показывает, что полученные полимеры несмотря на узкий интервал плавления обладают значительной полидисперсностью.

Полидисперсность полученных полимеров служит, вероятно, причиной трудности выделения кристаллических продуктов из полихлорфенилсилоксанов. Несмотря на то, что при дробной кристаллизации у всех полимеров наблюдались кристаллические вкрапления, только в случае полипентахлорфенилсилоксана было выделено четыре кристаллические фракции с указанными выше температурами плавления. Анализ фр. III с т. пл. 188—193° и фр. IV с т. пл. 210—215° полностью подтвердил, что продукты гидролиза представляют полимеры, соответствующие следующей формуле: $(Cl_5C_6SiO_{1,5})_x$, где $x \approx 6$.

Выделенные кристаллические полимеры могут иметь только циклическую структуру пространственного строения.

При этом, вероятно, образуются циклические продукты не только пространственного, но и плоскостного строения. Образованием циклических продуктов пространственного строения и следует объяснить термопластические свойства полимеров, которые получаются при гидролизе фенил- и хлорфенилтрихлорсиланов в избытке воды. Такие циклические продукты не имеют функциональных групп, поэтому превращение их в сшитые или сшито-пространственные высокополимерные структуры может быть осуществлено только за счет раскрытия циклов. Однако, как показали опыты термического старения полиорганосилоксанов, полученных из трифункциональных мономеров, разрыв $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-$ связи в полимерах со структурой звеньев цепи $(RSiO_{1,5})_n$ требует очень высоких температур [7]. Следовательно, пространственные циклы и обуславливают большую стабильность к термическим превращениям полимеров, полученных гидролизом фенил- и хлорфенилтрихлорсиланов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидролиз хлорированных фенилтрихлорсиланов

Гидролиз пентахлорфенилтрихлорсилана. В реакционную колбу, снабженную термометром и мешалкой, помещали 30 *г* воды и 30 *г* серного эфира, затем при непрерывном перемешивании вводили 10 *г* пентахлорфенилтрихлорсилана в 20 *мл* серного эфира. После окончания введения пентахлорфенилтрихлорсилана (3—5 мин.) реакционную смесь перемешивали еще 30 мин. В процессе гидролиза температуру поддерживали 36—38°. После окончания реакции органический слой отделяли от водного, промывали водой и сушили. После фильтрования органического слоя эфир отгоняли сначала при атмосферном давлении, а остатки эфира удаляли из продукта гидролиза в вакууме при 40° (15 *мм*) до постоянного веса. В результате гидролиза получали белый хрупкий полимер, растворимый в бензоле, толуоле, ацетоне, спирте и других органических растворителях. Температура плавления продукта гидролиза 170—176°

Найдено %: C 22,85; H 1,04; Si 10,81; Cl 55,98
$(Cl_5C_6SiO_{1,5})_5$. Вычислено %: C 23,91; H 0; Si 9,29; Cl 58,81

Найдено: *M* 1410
Вычислено: *M* 1495

По указанной методике были проведены гидролизы других хлорфенилтрихлорсиланов.

Гидролиз тетрахлорфенилтрихлорсилана приводит к получению белого хрупкого полимера с т. пл. 168—174°

Найдено %: C 28,55; H 1,01; Si 12,70; Cl 52,83
$(Cl_4C_6HSiO_{1,5})_5$. Вычислено %: C 26,96; H 0,37; Si 10,51; Cl 53,12

Найдено: *M* 1275
Вычислено: *M* 1335

Гидролиз трихлорфенилтрихлорсилана приводит к получению полимера с т. пл. 155—162°.

Найдено %: C 32,51; H 2,04; Si 13,09; Cl 43,46
$(Cl_3C_6H_2SiO_{1,5})_5$. Вычислено %: C 30,98; H 0,87; Si 12,05; Cl 45,75

Найдено: *M* 1124
Вычислено: *M* 1162

Гидролиз дихлорфенилтрихлорсилана приводит к получению полимера с т. пл. 146—151°

Найдено %: C 36,85: H 2,40; Si 14,12; Cl 32,50
$(Cl_2C_6H_3SiO_{1,5})_5$. Вычислено %: C 36,40; H 1,60; Si 14,17: Cl 35,32

Найдено: *M* 933
Вычислено: *M* 990

Гидролиз хлорфенилтрихлорсилана приводит к получению полимера с т. пл. 140—145°

Найдено %: C 42,96; H 2,90; Si 16,25; Cl 21,47
$(ClC_6H_4SiO_{1,5})_5$. Вычислено %: C 44,02; H 2,46; Si 17,15; Cl 21,68

Найдено: *M* 835
Вычислено: *M* 818

Выделение продуктов гидролиза хлорированных фенилтрихлорсиланов в кристаллическом состоянии

Были проведены опыты выделения из продуктов гидролиза хлорфенилтрихлорсиланов (полихлорфенилсилоксанов) кристаллических веществ. Выделить кристаллические продукты из полихлорфенилсилоксанов путем растворения их в горячем растворителе с последующим охлаждением раствора не удалось, так как полихлорфенилсилоксаны легко растворяются в органических растворителях при комнатной температуре. Лучшие результаты были получены в тех случаях, когда полимер растворяли в органическом растворителе и оставляли на некоторое время в эксикаторе для частичного испарения растворителя. По мере испарения растворителя из растворов выпадали в одних случаях кристаллы, в других — белое порошкообразное вещество или маслообразные продукты. Для отделения выпавших продуктов растворитель сливали, а отдельные продукты оставляли при комнатной температуре для испарения остатков растворителя.

Выделение кристаллического полимера из продукта гидролиза пентахлорфенилтрихлорсилана (полипентахлорфенилсилоксан). 1) 1,5 *г* полипентахлорфенилсилоксана $(Cl_5C_6SiO_{1,5})_n$ растворяли в 5 *мл* безнола и оставляли в эксикаторе. Из бензольного раствора по мере испарения бензола на стенках бюкса (при быстром испарении) выпадал порошок, а при медленном выделялось масло с небольшим вкраплением кристаллов, которые отделить от масла не удалось. 2) 1,5 *г* полипентахлорфенилсилоксана растворяли в 5 *мл* ацетона. Из ацетонового раствора по мере испа-

рения растворителя выделялись кристаллы. Последовательным отделением кристаллов из ацетонового раствора было получено пять фракций с различными температурами плавления (табл. 2). Фракции III и IV анализировали. Результаты анализа приведены в табл. 3. 3) 1,5 *г* полипентахлорфенилсилоксана растворяли в 5 *мл* эфира. При частичном испарении эфира выпадал порошкообразный продукт. 4) 1,5 *г* полипентахлорфенилсилоксана растворяли в 5 *мл* абсолютного спирта или в 5 *мл* спирто-бензольной смеси. И в одном и в другом случае при испарении растворителя выделялось масло с небольшим содержанием кристаллов, которые выделить не удалось.

Таблица 2

Фракция	Т. пл. в °С	Выход в %
I	120—124	—
II	132—135	1
III	188—193	4
IV	210—215	2
V	Не плавится при 300°	

Разделение на фракции продукта гидролиза тетрахлорфенилтрихлорсилана (политетрахлорфенилсилоксан). Политетрахлорфенилсилоксан разделяли на фракции по методике, описанной выше. Из бензольного и ацетонового раствора, а также из спирто-бензольной смеси при испарении растворителя выделялось масло. Из эфирного и спиртового растворов по мере испарения растворителя было выделено четыре фракции белого порошкообразного вещества с следующими температурами плавления: фр. I 137—143°; фр. II 155—160°; фр. III 163—167°; фр. IV 169—172°С.

Таблица 3

Фракции	Найдено в %				Вычислено в %				Мол. вес.
	C	H	Si	Cl	C	H	Si	Cl	
III	23,86	0,75	9,07	55,28	23,91	0	9,29	58,28	1488
IV	23,09	0,66	8,17	55,59	23,91	0	9,29	58,81	1495
								для	$n=5$

Разделение на фракции продукта гидролиза трихлорфенилтрихлорсилана (политрихлорфенилсилоксана). Политрихлорфенилсилоксан разделяли на фракции по методике, описанной выше. Из бензольного и ацетонового растворов было выделено масло, из эфирного раствора — порошкообразное вещество, а из спиртового раствора и спирто-бензольной смеси при испарении растворителя было получено масло с небольшим содержанием игольчатых кристаллов, выделить которые не удалось.

Разделение на фракции продукта гидролиза дихлорфенилтрихлорсилана и хлорфенилтрихлорсилана (полидихлорфенилсилоксана и полихлорфенилсилоксана). При испарении растворителя из раствора, содержащего полидихлорфенилсилоксан или полихлорфенилсилоксан, в случае бензола и ацетона выделялось масло, а в случае спирта, эфира и спирто-бензольной смеси в большинстве случаев выделялось порошкообразное вещество.

ВЫВОДЫ

1. Гидролиз моно-, ди-, три-, тетра-и пентахлорфенилтрихлорсиланов в избытке воды приводит к образованию циклических полимеров общей формулы $(Cl_mC_6H_{5-m}SiO_{1,5})_n$ со средней степенью полимеризации $n = 5$.

2. При гидролизе пентахлорфенилтрихлорсилана были выделены ин-

дивидуальные кристаллические полимеры пространственно-циклического строения $(Cl_5C_6SiO_{1,5})_n$.

3. Термоэластичность полимеров, полученных гидролизом хлорфенилтрихлорсиланов, обусловлена образованием пространственно-циклических продуктов с малой степенью полимеризации, трудно полимеризующихся при нагревании в высокополимерные сшитые и пространственные структуры.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
25. VI. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Ж. общ. химии 8, 1255 (1938).
2. H. Fletcher, M. Hunter, J. Amer. Chem., Soc. 71, 2922 (1949).
3. M. Sprung, F. Guenther, J. Amer. Chem. Soc. 77, 3990 (1955).
4. M. Sprung, G. Guenther, J. Amer. Chem. Soc. 77, 6045 (1955).
5. A. Barry, W. Daudt, J. Amer. Chem. Soc. 77, 4248 (1955).
6. К. А. Андрианов и А. А. Жданов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1954, 1033.
7. К. А. Андрианов и Н. Н. Соколов, Хим. пром-сть, № 6, 329 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1959, № 3

К. А. АНДРИАНОВ, А. А. ЖДАНОВ и А. А. КАЗАКОВА

СИНТЕЗ НОВЫХ ПОЛИМЕРОВ С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ЦЕПЯМИ МОЛЕКУЛ

Синтез полиорганосилоксанов основан на идее обрамления органическими группами неорганических молекулярных цепей из атомов кремния и кислорода, отображающих структуру молекул кварца. В 1947 г. нами было установлено [1], что кремнеорганические соединения, содержащие гидроксильную группу у атома кремния, реагируют с металлами с образованием полиорганометаллосилоксанов.

Дальнейшие исследования показали, что полиорганометаллосилоксаны могут быть получены обменной реакцией натриевых солей алкилсиланолов с галоидными производными алюминия, титана и некоторых других элементов. Это позволило развить идею обрамления на скелеты молекул, состоящих из атомов кремния, кислорода и металлов, отображающих структуру силикатных материалов, и привело к синтезу новых полимеров с цепями молекул строения

$$-\underset{R}{\overset{R}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}}-O-\underset{\underset{|}{O}}{\underset{|}{Al}}-O-\underset{R}{\overset{R}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}}- \quad \text{или} \quad -\underset{R}{\overset{R}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}}-O-\underset{\underset{|}{O}}{\overset{OR}{\underset{|}{\overset{|}{Ti}}}}-O-\underset{R}{\overset{R}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}}-$$

так называемых полиорганометаллосилоксанов, полимерные цепи которых подобны силикатам [2]. Из новых полимеров, содержащих в цепи молекул атомы других элементов, описаны полиорганоборосилоксаны [3], полиорганотитаносилоксаны [4], полиорганооловосилоксаны [5] и некоторые другие полимеры.

Применение этих реакций по отношению к монофункциональным кремнеорганическим мономерам позволило получить мономерные металлосилоксановые соединения — нонаалкилалюмокситрисилоксаны и додекаалкилтитанокситетрасилоксаны по следующим схемам реакций:

$$6\,(C_2H_5)_3\,SiOH + 2Al \rightarrow [(C_2H_5)_3SiO]_3\,Al + 3H_2;$$
$$3\,(CH_3)_3\,SiONa + AlCl_3 \rightarrow [(CH_3)_3\,SiO]_3\,Al + 3\,NaCl;$$
$$4\,R_3SiONa + TiCl_4 \rightarrow Ti\,(OSiR_3)_4 + 4\,NaCl,$$

где $R = CH_3$ или C_2H_5. Синтезированные вещества имели следующие свойства, приведенные в табл. 1

Таблица 1

Наименование вещества	Формула вещества	Т. кип. в °С (*p* в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}
Додекаметилтитанокситетрасилоксан	$Ti\,[OSi\,(CH_3)_3]_4$	110(10)	1,4292	
Додекаэтилтитаноктанокситетрасилоксан	$Ti\,[OSi\,(C_2H_5)_3]_4$	204(4)	1,4689	0,9408
Нонаметилалюмокситрисилоксан	$Al\,[OSi\,(CH_3)_3]_3$	т. пл. 98—100	—	—
Нонаэтилалюмокситрисилоксан	$Al\,[OSi\,(C_2H_5)_3]_3$	т. пл. 327	—	—

При исследовании свойств нонаэтилалюмокситрисилоксана было найдено, что он способен при действии воды в присутствии HCl расщепляться аналогично силикатам по следующей схеме реакции:

$$Al[OSi(C_2H_5)_3]_3 + 3H_2O \xrightarrow{HCl} Al(OH)_3 + 3(C_2H_5)_3SiOH.$$

Полимерные соединения, содержащие минеральные цепи Si—O—Al, также гидролизуются при действии HCl, но труднее, чем алюмосиликаты (каолин). В случае же гидролиза нонаэтилалюмокситрисилоксана небольшим количеством воды образуются полимеры, содержащие цепи, построенные из чередующихся атомов кислорода и алюминия. Это позволило развить идею обрамления минеральных цепей органическими группами с использованием в качестве обрамляющих групп радикалов — $OSiR_3$ и привлечь к построению цепей полимерных молекул элементы, не образующие устойчивых элементоуглеродных связей. В настоящем сообщении рассматриваются некоторые изученные нами реакции образования новых полимеров с минеральными цепями молекул, содержащие атомы алюминия, титана, фосфора и кислорода. Реакции образования полиорганосилилалюмоксанов протекают по схемам:

$$(R_3SiO)_3Al + H_2O \rightarrow (R_3SiO)_2AlOH + R_3SiOH;$$

$$2(R_3SiO)_2AlOH \rightarrow (R_3SiO)_2Al—O—Al(OSiR_3)_2 + H_2O;$$

$$\rightarrow (R_3SiO)_2AlOAl(OSiR_3)OH + R_3SiOH \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{matrix} R_3SiO \\ R_3SiO \end{matrix} \!\!> Al—O—\underset{\displaystyle OSiR_3}{\underset{|}{Al}}—O—\underset{\displaystyle OSiR_3}{\underset{|}{Al}}—O—Al <\!\! \begin{matrix} OSiR_3 \\ OSiR_3 \end{matrix}$$

Реакцию гидролиза нонаэтилалюмокситрисилоксана можно проводить как действием воды, так и продуванием влажного воздуха. При гидролизе нонаэтилалюмокситрисилоксана при 20° было установлено, что вязкость растворов непрерывно увеличивается во времени и с увеличением количества взятой в реакцию воды. В начальной стадии реакция идет в направлении образования циклических или линейных полимерных молекул без заметного их разветвления. Это подтверждается растворимостью полученных полимеров в органических растворителях. Только при достижении определенной степени полимеризации реакция развивается в направлении образования разветвленных, сшитых и пространственных структур, полимер становится нерастворимым и раствор желатинирует. В табл. 2 приведены данные, полученные при гидролизе нонаэтилалюмокситрисилоксана водой в разбавленных растворах.

Таблица 2

Число молей воды на моль нонаэтилалюмокситрисилоксана	Время до желатинизации раствора в минутах
2,32	12960
2,80	320
3,27	100
3,74	6

Количество воды, взятой в реакцию, оказывает большое влияние на изменение вязкости раствора полимера, причем с увеличением количества взятой в реакцию воды скорость нарастания вязкости раствора полимера возрастает. Реакция образования полимера при повышенной температуре с продуванием влажного воздуха, несмотря на сравнительно высокую температуру (170°), протекает медленно и скорость ее определяется количеством вводимой влаги (фиг. 1). Полимер, образующийся при термической конденсации нонаэтилалюмокситрисилоксана, имеет молекулярный вес 4100, что соответствует степени полимеризации ~23.

Полиорганосилилтитаноксаны образуются по следующим схемам реакций:

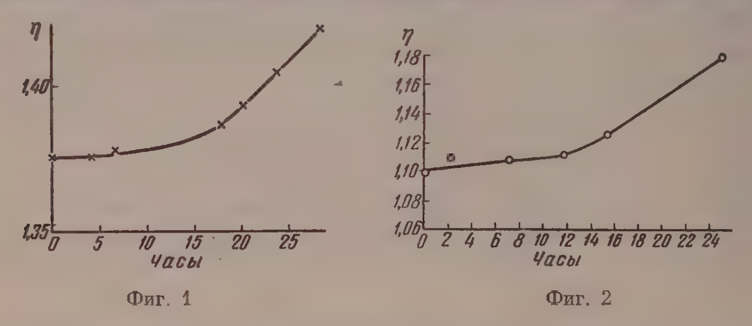
$$(R_3SiO)_4Ti + H_2O \rightarrow (R_3SiO)_3TiOH + R_3SiOH$$

$$2\,(R_3SiO)_3TiOH \rightarrow (R_3SiO)_3TiOTi(OSiR_3)_3 + H_2O \rightarrow$$

$$\rightarrow (R_3SiO)_3TiOTi(OSiR_3)_2OH + R_3SiOH \rightarrow$$

$$\rightarrow R_3SiO-\underset{\displaystyle OSiR_3}{\overset{\displaystyle OSiR_3}{\underset{|}{\overset{|}{Ti}}}}-O-\underset{\displaystyle OSiR_3}{\overset{\displaystyle OSiR_3}{\underset{|}{\overset{|}{Ti}}}}-O-\underset{\displaystyle OSiR_3}{\overset{\displaystyle OSiR_3}{\underset{|}{\overset{|}{Ti}}}}-O-\underset{\displaystyle OSiR_3}{\overset{\displaystyle OSiR_3}{\underset{|}{\overset{|}{Ti}}}}-OSiR_3$$

Додекаметилтитаноксितетрасилоксан при нагревании в течение 3 час. с 0,5 моля воды в ацетоне при 50° не образует димера. При перегонке продукта реакции почти количественно можно выделить мономер. Введение кислых катализаторов при содержании воды более моля на моль



Фиг. 1 Фиг. 2

додекаметилтитаноксितетрасилоксана приводит к образованию полимера. В качестве побочных продуктов реакции были выделены гексаметилдисилоксан и триметилсиланол. В начальной стадии гидролиза образуются полимеры, растворимые в органических растворителях, но при дальнейшем нагревании с избытком воды можно получить нерастворимый полимер. Образование при гидролизе полимерных продуктов, гексаметилдисилоксана и триметилсиланола, подтверждает предложенную выше схему реакции.

Полиорганосилилфосфоралюмоксаны были получены по следующим схемам реакций:

$$x\,(R_3SiO)_3Al + x\,R_3SiOPO(OH)_2 \rightarrow (x-0{,}5)\,R_3SiOSiR_3 + (x-0{,}5)\,H_2O +$$

$$+ R_3SiO-\left[-\underset{\displaystyle OSiR_3}{\underset{|}{Al}}-O-\underset{\displaystyle OSiR_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{P}}}}-O-\right]_x-H$$

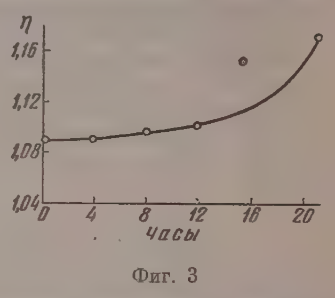
$$x\,(R_3SiO)_3Al + x\,(R_3SiO)_3PO \xrightarrow{H_2O} (2x-1)\,R_3SiOSiR_3 +$$

$$+ R_3SiO-\left[-\underset{\displaystyle OSiR_3}{\underset{|}{Al}}-O-\underset{\displaystyle OSiR_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{P}}}}-O-\right]_x-SiR_3$$

При реакции нонаэтилалюмокситрисилоксана с триэтилсилилфосфорной кислотой при 170—230° образуется гексаэтилдисилоксан и стеклоподобный полимер. Изменение вязкости полимера в процессе реакции представлено на фиг. 2. Как следует из кривой, вязкость 10%-ного раствора полимера в толуоле медленно возрастает, что характерно для процесса

ступенчатой конденсации. К моменту окончания конденсации полимер имел молекулярный вес 2336, что соответствует средней степени полимеризации 6, и сохранил растворимость в толуоле.

Аналогично, при нагревании нонаэтилалюмокситрисилоксана с трис-триэтилсилилфосфатом при 160—180° с одновременным продуванием влажным воздухом образуется гексаэтилдисилоксан и стеклоподобный полимер. В процессе реакции идет медленное нарастание вязкости полимера (фиг. 3), что также характерно для ступенчатой конденсации. Молекулярный вес образующегося полимера составляет 3566, что соответствует степени полимеризации, равной 9.



Фиг. 3

Таким образом, в настоящее время не только углерод и кремний могут служить важнейшими элементами, образующими полимерные цепи. Такие элементы, как алюминий, титан, фосфор и многие другие элементы второй, третьей, четвертой и пятой групп периодической системы, также могут быть привлечены для синтеза полимеров. Метод органического обрамления неорганических скелетов молекул позволяет в широких пределах изменять свойства веществ. Силикаты, корунд, неорганические полититанты известны нам как жесткие, хрупкие, не растворимые в органических растворителях вещества. Сохраняя полимерные цепи, типичные для указанных неорганических веществ, и используя метод обрамления неорганических цепей молекул, можно получать синтетические полимеры, резко отличные по свойствам от неорганических аналогов. Эти полимеры на определенной стадии способны растворяться в органических растворителях, образуя пленки при испарении раствора и обладая пластичностью. Органические радикалы, окружающие неорганическую цепь, увеличивают их гибкость и придают полимерам эластические свойства, типичные для органических высокомолекулярных веществ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нонаэтилалюмокситрисилоксан. 0,3 моля триэтилсиланола и 0,1 моля алюминиевой стружки нагревали в колбе с обратным холодильником в присутствии 0,005 *г* сулемы до 150°. При 150° началось бурное растворение алюминия. После завершения реакции смесь нагревали еще час при 140°, продукт реакции растворяли в бензоле, фильтровали, от фильтрата отгоняли бензол и вакуумировали остаток при 100° (10 *мм*) для удаления следов триэтилсиланола. Для очистки продукт сублимировали в вакууме. Сублимированный нонаэтилалюмокситрисилоксан представлял собой белое кристаллическое вещество, легко расплывающееся на воздухе и имел т. пл. 327°. Выход продукта составлял 88% от теорет. (для несублимированного)

Найдено %: Si 19,52; 19,13; Al 6,56; 6,56
$C_{18}H_{45}Si_3O_3Al$. Вычислено %: Si 20,03; Al 6,71

Додекаметилтитанокситетрасилоксан. 0,175 моля триметилсиланолята натрия растворяли в 85 *мл* бензола, и в раствор вводили смесь 0,047 моля $TiCl_4$ в 35 *мл* бензола. После завершения экзотермической реакции осадок NaCl был отфильтрован и фильтрат был расфракционирован под вакуумом. Фракция 108—112° (10 *мм*) была собрана отдельно и затем повторно перегнана. Додекаметилтитанокситетрасилоксан был собран при 110° (10 *мм*) с выходом 58% от теорет.

Найдено %: C 35,83; 35,96; H 9,01: 9,12: Ti 11,73; 11,62; Si 27,63: 27,45
$C_{12}H_{36}O_4Si_4Ti$. Вычислено %: C 35,65; H 8,91; Ti 11,85; Si 27,65

Додекаметилтитанокситетрасилоксан имеет n_D^{20} 1,4292.

Додекаэтилтитаноксitетрасилоксан был получен по аналогичной методике из 0,412 моля триэтилсиланолята натрия и 0,103 моля $TiCl_4$ в среде 150 *мл* бензола. После двукратного фракционирования под вакуумом продукт имел т. кип. 204° (4 *мм*); выход 49,1% от теорет.

Найдено %: C 50,09; H 10,25: Ti 8,83; Si 19,74
$C_{24}H_{60}Si_4O_4Ti$. Вычислено %: C 50,32; H 10,56; Ti 8,36; Si 19,59

Додекаэтилтитанокситетрасилоксан имеет d_4^{20} 0,9408; n_D^{20} 1,4689; найдено *MR* 169,55; вычислено *MR* 169,48.

Нонаметилалюмокситрисилоксан был получен по аналогичной методике из 0,1 моля $AlCl_3$ и 0,3 моля триметилсиланолята натрия в среде 150 *м* бензола. После отгонки растворителя твердый остаток для очистки был сублимирован под вакуумом. Нонаметилалюмокситрисилоксан представляет собой твердое кристаллическое вещество с т. пл. 98—100°; выход 34% от теорет.

Найдено %: C 36,52; H 9,55; Si 27,84; Al 8,92
$C_9H_{27}Si_3O_3Al$. Вычислено %: C 36,71; H 9,24; Si 28,59; Al 9,16

Гидролиз нонаэтилалюмокситрисилоксана. Нонаэтилалюмокситрисилоксан растворяли в абсолютном ацетоне в таком количестве, чтобы получить 10%-ный раствор. К 10 *мл* раствора добавлялось определенное количество воды (см. табл. 2), после чего у полученных смесей определялась вязкость в вискозиметре Оствальда при 20,0°. Результаты опытов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Время от начала опыта в минутах	Относительная вязкость раствора полимера	Время от начала опыта в минутах	Относительная вязкость раствора полимера
10	1,12	200	2,68
50	1,18	250	4,70
100	1,38	300	13,58
140	1,66	320	37,95

При термической конденсации нонаэтилалюмокситрисилоксан нагревали в колбе, соединенной с холодильником и приемником в токе влажного воздуха при 170°. Периодически из колбы отбирались пробы, из которых готовились 10%-ные растворы в толуоле. У полученных растворов определялась вязкость в вискозиметре Оствальда при 20,0°. Результаты опытов приведены на фиг. 1. По окончании конденсации был получен твердый, растворимый в толуоле стеклоподобный полимер светло-коричневого цвета. При фракционировании собранных летучих (всего 23 *г*) было выделено 14,5 *г* гексаэтилдисилоксана с т. кип. 113—115° (14 *мм*)

Найдено %: Al 13,15; 13,45; Si 18,56; 18,78
Найдено *M* 4100 (криоскопически в бензоле)

Соконденсация нонаэтилалюмокситрисилоксана с триэтилсилилфосфорной кислотой. Смесь 0,01 моля нонаэтилалюмокситрисилоксана и 0,01 моля триэтилсилилфосфорной кислоты нагревали в колбе, соединенной с приемником в течение 7 час. при 160—170° и 20 час. при 230—250°. К концу конденсации в приемнике было собрано 1,15 *г* гексаэтилдисилоксана с т. кип. 115° (15 *мм*). Продукт реакции в колбе представлял собой желтый стеклоподобный полимер, растворимый в толуоле. Для наблюдения за ходом конденсации из реакционной массы периодически отби-

рались пробы, для которых определялась вязкость 10%-ного раствора в толуоле. Результаты определений приведены на фиг. 2.

Найдено %: Si 16,60; 16,33; P 8,17; 8,48; Al 7,07; 7,64
$C_{78}H_{196}Si_{13}O_{31}Al_6P_6$. Вычислено %: Si 16,03; P 7,61; Al 6,63

Найдено *M* 2336 (криоскопически в бензоле)

Соконденсация нонаэтилалюмокситрисилоксана с трис-триэтилсилилфосфатом. Соконденсация проводилась по описанной выше методике при температуре 160—180° в течение 34 час. с одновременным продуванием влажного воздуха. Изменение вязкости в процессе конденсации приведено на фиг. 3. Продукт реакции представлял собой твердый светло-желтый стеклоподобный полимер, растворимый в толуоле

Найдено %: Si 16,20; 16,66; P 7,70; 7,34; Al 6,82; 7,01
$C_{120}H_{300}Si_{20}O_{46}Al_9P_9$. Вычислено %: Si 15,83; P 7,81; Al 6,84
Найдено М 3566 (криоскопически в бензоле).

ВЫВОДЫ

1. Реакцией обменного разложения триэтилсиланолята натрия с четыреххлористым титаном и триметилсиланолята натрия с четыреххлористым титаном и хлористым алюминием синтезированы додекаметилтитаноксителрасилоксан, додекаэтилтитаноксилетрасилоксан и нонаметилалюмокситрисилоксан.

2. При исследовании гидролитической стабильности нонаэтилалюмокситрисилоксана установлено, что в процессе гидролиза происходит одновременное образование полиорганосилилалюмоксанов — полимеров с элементарным звеном формулы

$$-\underset{\underset{OSi(C_2H_5)_3}{|}}{Al}-O-$$

3. При взаимодействии нонаэтилалюмокситрисилоксана с трис-триэтилсилилфосфатом образуются полиорганосилилфосфоралюмоксаны с элементарным звеном формулы

$$-\underset{\underset{OSi(C_2H_5)_3}{|}}{Al}-O-\overset{\overset{OSi(C_2H_5)_3}{|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{P}}-O-$$

Аналогичные полимеры образуются и при реакции нонаэтилалюмокситрисилоксана с триэтилсилилфосфорной кислотой.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
25. VI. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Авторское свидетельство 71115, (15.02, 1947).
2. К. А. Андрианов, А. А. Жданов и Т. Н. Ганина, Сообщения ВХО им. Д. И. Менделеева, № 3, 2 (1955).
3. К. А. Андрианов, А. А. Жданов и Л. М. Волкова, Тезисы докладов 9 конференции по общим вопросам химии и физики высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1956, стр. 45.
4. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Н. А. Курашева и В. Г. Дулова, Докл. АН СССР **112**, 1050 (1957).
5. К. А. Андрианов, Т. Н. Ганина и Е. Н. Хрусталева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1956**, 74.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 3

И. Н. НАЗАРОВ и М. В. МАВРОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕГИДРАТАЦИИ ИЗОМЕРНЫХ ГЕКСЕНОВЫХ СПИРТОВ

В связи с детальным изучением возможностей диенового синтеза с гем-замещенными диенами перед нами встала задача получения простейшего их представителя 1,1-диметилбутадиена. Одним из методов получения этого диена является дегидратация непредельных гексеновых спиртов: изопропилвинил (I), диметилаллил-(II), диметилпропенил-(III) и метилизокротил-(IV) карбинолов:

(I) (II) (III) (IV)

По вопросу о дегидратации последних трех спиртов в литературе имеется обширный и в значительной степени противоречивый материал.

Так, М. и А. Зайцевы [1] углеводород, полученный при отщеплении галоидоводорода от хлорида диметилаллилкарбинола, считали за 1,1-диметилбутадиен (V), Любарский [2] же придал ему строение 2-метилпентадиена-1,4 (VI), тогда как Дильс и Альдер [3] идентифицировали его, как 1,3-диметилбутадиен (VII) (по аддукту с малеиновым ангидридом с т. пл. 56°).

(V) (VI) (VII)

При более поздних исследованиях каталитической дегидратации диметилаллилкарбинола (II) было показано, что образуется, как правило, не один какой-либо диен, а смесь изомерных метилпентадиенов (V), (VI) и (VII), соотношение которых сильно зависит от характера катализатора, а возможно и от условий проведения процесса. Так, Бэкон и Фармер [4] нашли, что при использовании бромистоводородной кислоты или йода с выходом 70% получалась углеводородная смесь, содержащая 10% (V), 50% (VI) и 40% (VII).

Изучая дегидратацию этого же спирта над катализатором, состоящим из Al_2O_3 и CrO_3, Левина с сотрудниками [5,6] получили смесь углеводородов, которая по данным Раман-спектров, а также результатов разгонки и разделения путем конденсации с малеиновым ангидридом содержит диены (V), (VI) и (VII), соотношение которых сильно зависит от температуры и скорости проведения реакции (при оптимальных условиях: температура 250°, скорость 0,1 *мл/мин*, выход сопряженных диенов достигал 59%). И, наконец, Дюпон с сотрудниками [7] установили следу-

ющий состав продуктов дегидратации карбинола (II): с йодом 23% (V), 61% (VI) и 16% (VII), а над ThO_2 — 13, 67 и 20% — соответственно.

По данным Слободина [8], при дегидратации карбинола (II) с щавелевой или разбавленной серной кислотой и по данным Есафова [9] при дегидратации с йодом образуется главным образом 1,1-диметилбутадиен (V), который они охарактеризовали аддуктом с малеиновой кислотой (т. пл. 132—134°). Однако плохие выходы диена (20—30%), сомнительная чистота продукта дегидратации, а также неспособность 1,1-диметилбутадиена (V) к диеновой конденсации с малеиновым ангидридом [4, 5, 7, 10] заставляют сомневаться в правильности их выводов*.

Для дегидратации диметилпропенилкарбинола (III) были использованы бромистоводородная кислота [4, 12, 13], бромгидрат анилина [4, 13, 14], концентрированная серная кислота [15], а также хлорангидрид и ангидрид уксусной кислоты [16] (в последнем случае полученному продукту придавали строение 1,1,3-триметилаллена). При дегидратации диметилпропенилкарбинола (III) с бромистоводородной кислотой Дюпон [12] получил выход 30%, а Бэкон [4] 65% смеси диенов (V) и (VII) со значительным преобладанием (до 95%) 1,3-диметилбутадиена (VII), что было установлено ими по выходу аддукта с малеиновым ангидридом. Дегидратация над Al_2O_3 при 300—320° [17], проведенная в последнее время, дала аналогичный результат.

Метилизокротилкарбинол (IV) дегидратировался при помощи бромистоводородной кислоты [4,18], йода или бромгидрата анилина [19, 20] над Al_2O_3, $AlPO_4$ или квасцами при 220° [21], путем пиролиза его ацетата [22] и в процессе восстановления окиси мезитила изопропилатом алюминия (выход 22%) [23]. Бэкон и Фармер [4] сообщили, что продукт дегидратации метилизокротилкарбинола (IV) почти целиком состоял из 1,1-диметилбутадиена (V), с другой стороны, Кеньон и Янг [19], а также Дюпон [20] получили лишь 1,3-диметилбутадиен (VII), охарактеризованный ими через аддукт с малеиновым ангидридом.

Для выяснения возможности получения 1,1-диметилбутадиена нам казалось интересным исследовать также дегидратацию изопропилвинилкарбинола (I), который был получен конденсацией изомасляного альдегида с ацетиленом под давлением [24] и последующим селективным гидрированием тройной связи:

CH_3, CHO, CH_3 —HC≡CH (KOH)→ CH_3, CH_3, OH —H_2, Pd→ CH_3, CH_3, OH (I)

Единственная попытка дегидратировать этот карбинол бромистоводородной кислотой или йодом не привела к желаемому результату [4].

Для дегидратации изопропилвинилкарбинола (I) нами было испытано большое число катализаторов. Оказалось, что при применении Al_2O_3, $MgSO_4$, $KHSO_4$, йода, фталевого ангидрида, $POCl_3$ и $SOCl_2$ в пиридине в разных условиях имеет место очень малая степень конверсии спирта в диен (10—15%), причем полученная смесь углеводородов кипела обычно в широких интервалах температур (32—80°).

В конце концов нам удалось разработать дегидратацию этого спирта в паровой фазе над фосфатом алюминия или двуокисью циркония, осажденной на пемзе. Дегидратация осуществлялась однократным проведением карбинола над катализатором (диаметр трубки 18 *мм*, длина слоя

* В недавно опубликованной работе Слободин [11] признает, что 1,1-диметилбутадиен с малеиновым ангидридом образует полимер.

контакта 55 *см*) в различных условиях температуры и скорости пропускания. В каждом опыте бралось по 50 *г* карбинола. Высушенный катализат (свыше 90% от теорет.) перегонялся, углеводородная фракция с т. кип. 54—78° подвергалась фракционной разгонке над натрием на колонке в 39 теоретических тарелок. При этом легко отделялась фракция с т. кип. 56—57°, n_D^{20} 1,4046, представляющая собой несопряженный 2-метилпентадиен-1,4 (VI). Фракция с т. кип. 74—76° представляла собой смесь близкокипящих сопряженных диенов (V) и (VII). Результаты опытов сведены в табл. 1.

Таблица 1

Дегидратация изопропилвинилкарбинола (I) над фосфатом алюминия и двуокисью циркония

Катализатор	Условия опыта		Суммарный выход диеновых углеводородов в % от теорет.	Состав углеводородной фракции в %		
	температура в °C	скорость проведения в *мл/мин*		т. кип. 56—57° (VI)	промежуточная фракция с т. кип. 57—74°	т. кип. 74—76,5°, смесь (V) и (VII)
$AlPO_4$	250*	0,3	18,0	—	—	—
	300—305	0,5	88,0	18,0	8	66
	305—310	0,9—1,0	78,6	21,0	7	65
	390—400	1,4—1,5	50,0	26,0	10	57
ZrO_2 на пемзе	220*	0,3	24,0	—	—	—
	250*	0,5	50,0	17	6	70
	305—310	0,5	92,0	14	8	72
	305—310	1,0	81,6	20	6	65

* При этих температурах катализатор очень быстро обугливался.

Как видно из табл. 1, оба испытанных катализатора дали приблизительно одинаковый результат: выход сопряженных диенов (V) и (VII) составлял от 60 до 74%, причем температура и скорость пропускания не оказывают заметного влияния на распределение углеводородов, а лишь на степень конверсии карбинола (I).

Поскольку при дегидратации изопропилвинилкарбинола (I) над фосфатом алюминия и двуокисью циркония была получена смесь диенов (V), (VI) и (VII), представляло интерес проверить действие этих катализаторов и на дегидратацию других карбинолов (II), (III) и (IV), которые, как указано выше, могут также служить исходными продуктами для синтеза 1,1-диметилбутадиена (V).

Для сравнимой дегидратации всех четырех карбинолов нами была выбрана температура 300° и скорость пропускания 0,9—1,0 *мл/мин*. В принятых условиях дегидратация спиртов (I—IV) в больших количествах проходила чрезвычайно легко, выход смеси углеводородов в большинстве случаев достигал 80—90% за один проход. Однако для диметилпропенилкарбинола (III) эти условия, по-видимому, не являются оптимальными, поскольку выход углеводородов составлял лишь 60% от теорет. Относительное содержание углеводородов устанавливалось следующим путем: фракция с т. кип. 56—57°; n_D^{20} 1,4040—1,4050, соответствующая 2-метилпентадиену-1,4 (VI), легко отделялась при фракционной разгонке на колонке (39 теоретических тарелок), а состав фракции сопряженных диенов (V) и (VII) определялся обработкой смеси этих диенов (т. кип. 74—76,5°; n_D^{20} 1,4468—1,4486) малеиновым ангидридом в растворе толуола при 0° [10]. Не реагирующий в этих условиях 1,1-диметилбутадиен (V) выделялся отгонкой с паром и последующей разгонкой на колонке в 39 теоретических тарелок; его строение бюло доказано окислением

ерманганатом калия при 0°, при этом с удовлетворительным выходом были получены ацетон и щавелевая кислота. Количество изомерного 1,3-диметилбутадиена (VII) определялось по выходу 3,5-диметил-Δ^4-тетрагидрофталевой кислоты, полученной при гидролизе продукта конденсации этого диена с малеиновым ангидридом. Результаты разделения углеводородных смесей, полученных при дегидратации всех четырех карбинолов, суммированы в табл. 2, а соотношения полученных при этом диенов приведены в табл. 3.

Таблица 2

Состав углеводородных смесей, полученных при дегидратации карбинолов (I—IV)

Карбинол	Катализатор	Состав углеводородной фракции в %			Состав смеси сопряженных диенов в %	
		т. кип. 56—57° (VI)	промежуточная фракция, с т. кип. 57—73°	т. кип. 73—76,5°, смесь (V) и (VII)	диен (VII)	диен (V)
(I)	$AlPO_4$	19,2	7,4	67,0	55,0	39
	ZrO_2	18,0	6,0	71,0	49,2	45,0
(II)	$AlPO_4$	43,1	7,0	42,6	50,9	41,3
	ZrO_2	20,8	5,5	68,5	58,0	35,0
(III)	ZrO_2	—	8,0	89,0	96,0	—
(IV)	ZrO_2	—	5,0	90,0	89,8	—

Как и в случае изопропилвинилкарбинола (I), дегидратация диметилаллилкарбинола (II) над фосфатом алюминия и двуокисью циркония также приводит к смеси изомерных диенов (V), (VI) и (VII), однако в других соотношениях.

Если над фосфатом алюминия была получена смесь, содержащая 20% (V), 53% (VI) и 27% (VII), то над двуокисью циркония их соотношение составляло 28,5, 24 и 47,5% — соответственно, т. е. в первом случае резко преобладал несопряженный 2-метилпентадиен-1,4 (VI). Это наглядно показывает, что состав продуктов каталитической дегидратации карбинола (II) в отличие от карбинола (I) сильно зависит от природы катализатора.

Таблица 3

Соотношение изомерных метилпентадиенов (V—VII), полученных при дегидратации карбинолов (I—IV)

Карбинол	Катализатор	Содержание изомеров в % в расчете на 100% углеводород			Выход сопряженных диенов* в % на пропущенный карбинол
		(V)	(VI)	(VII)	
(I)	$AlPO_4$	31,0	23,0	46,0	57,0
	ZrO_2	38,0	21,0	41,0	58,0
(II)	$AlPO_4$	20,0	53,0	27,0	34,0
	ZrO_2	28,5	24,0	47,5	61,0
(III)	ZrO_2	—	—	100,0	57,0
(IV)	ZrO_2	—	—	100,0	75,0

* Полученных при фракционной разгонке на ректификационной колонке в 39 теоретических тарелок.

При дегидратации диметилпропенил- и метилизокротилкарбинолов (III) и (IV) над двуокисью циркония получался углеводород, который

оказался почти чистым 1,3-диметилбутадиеном (VII). С малеиновым ангидридом он дает почти количественно соответствующий аддукт, а при окислении его перманганатом с хорошим выходом была получена уксусная кислота.

1,1-Диметилбутадиен (V), полученный при таком сложном разделении возможно содержит еще цис-форму 1,3-диметилбутадиена (VII), которая в принятых условиях диенового синтеза (0°), как и в случае цис-пиперилена, не вступает в реакцию и возвращается обратно.

При объяснении описанных выше результатов дегидратации ненасыщенных спиртов (I—IV) необходимо учитывать, во-первых, что отщепление элементов воды может идти во всех возможных направлениях; во-вторых, что в процессе дегидратации легко происходит изомеризация промежуточных карбониевых ионов с перемещением водорода или двойной связи, а также, наконец, изомеризующее действие катализатора, сопровождающееся перемещением водорода и двойных связей, как, например:

Для проверки последнего обстоятельства нами были проведены опыты по изомеризации 2-метилпентадиена-1,4 (VI) над двуокисью циркония на пемзе при 300° и при этом с выходом 32% действительно была получена смесь сопряженных диенов, содержащая 46% (V) и 54% (VII). На основании вышеприведенных соображений наиболее вероятный механизм дегидратации непредельных карбинолов (I—IV) можно представить следующей схемой:

Для обеспечения «нормальной» дегидратации необходимы условия, которые исключали бы как изомеризацию промежуточного карбониевого иона, так и получаемых диеновых углеводородов. Известно, что при пи-

олизе сложных эфиров, в частности, ацетатов, обычно не наблюдается ерегруппировок, и реакция проходит нормально [25].

Представляло особый интерес изучить пиролиз ацетата изопропилинилкарбинола (VIII), легко получаемого ацетилированием уксусным нгидридом. При пропускании ацетата (VIII) при 450° со скоростью 1,5 *мл/мин* в токе азота отщеплялось лишь 34% уксусной кислоты, а при 500° тщепление достигало уже 52% от теорет. Повышение температуры [550°] и уменьшение скорости пропускания до 0,8—1,0 *мл/мин* незначительно улучшали выход, но при этом происходила интенсивная карбонизация насадки, которая нежелательна во избежание побочных процессов.

Углеводородная фракция, полученная при пиролизе ацетата изопропилвинилкарбинола (VIII), перегнанная на колонке и подвергнутая обработке с малеиновым ангидридом после повторной разгонки на колонке, обладала следующими константами: т. кип. 75,8—76,3° (725 *мм*); n_D^{20} 1,4542 — это самый высокий показатель преломления для 1,1-диметилбутадиена (V), полученный нами в настоящем исследовании. Поскольку при окислении 1,1-диметилбутадиена перманганатом калия получался ацетон с выходом лишь ~ 50 %, с целью дополнительной идентификации этого диена была проведена диеновая конденсация его с циклопентадиеном по схеме:

(V) (IX) (X) (XI)

При нагревании смеси компонентов при 100° в течение 10 час. с выходом 82% был получен кристаллический углеводород (IX), при озонировании которого с хорошим выходом получена циклопентан-1,2,-4 -трикарбоновая кислота (X). Эта же кислота получена независимым путем при окислении 2,5-эндометилен-Δ^3-циклогексенкарбоновой кислоты (XI), полученной при омылении продукта конденсации циклопентадиена с метиловым эфиром акриловой кислоты.

Таким образом, пиролиз ацетата изопропилвинилкарбинола (VIII), как и следовало ожидать, проходит нормально и приводит к образованию только 1,1-диметилбутадиена (V), и эта реакция является наиболее подходящим способом его получения:

(VIII) $\xrightarrow{t^\circ}$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дегидратация карбинолов (I—IV) осуществлялась в печи Гериуса с электрическим обогреванием, пропусканием карбинолов со скоростью 0,9—1,0 *мл/мин* над соответствующим катализатором в трубке из стекла «пирекс» (диаметр трубки 20 *мм*, длина слоя катализатора 60 *см*) при температуре 300—310°.

Приготовление катализаторов

Двуокись циркония на пемзе. Кусочки пемзы, величиной 3—5 *мм*, промывались горячей концентрированной азотной кислотой, а затем несколько раз горячей дистиллированной водой. Об-

работанная таким образом пемза (75 *г*) пропитывалась раствором азотнокислого циркония (68 *г* $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ в 100 *мл* дистиллированной воды). Раствор медленно упарен при помешивании, а остаток прокален при 450—500° до полного удаления окислов азота. Полученный катализатор содержал ~20% двуокиси циркония. Отработанный катализатор (осмоление) легко регенерировался при простом нагревании его до 500—550° в течение 1,5—2 час. в токе воздуха.

Фосфат алюминия. Этот катализатор был приготовлен обработкой свежеприготовленного гидрата окиси алюминия [26] фосфорной кислотой. Полученный материал формовался, высушивался в течение 15 час. при 105—110° и прокаливался 2 часа при 400°.

Дегидратация изопропилвинилкарбинола (I)

Изопропилвинилкарбинол (I) был получен следующим путем: 2255 *г* (23 моля) изопропилэтинилкарбинола (т. кип. 131—133°; n_D^{22} 1,4342), полученного конденсацией изомасляного альдегида с ацетиленом под давлением [24], селективно гидрировались в присутствии 5% палладия на углекислом кальции в автоклаве при давлении водорода 5 *атм* и температуре 25—35°. Когда поглотилось 512 *л* водорода (теоретически требуется 515 *л*), гидрирование было прервано (проба на ацетиленовую связь с аммиачным раствором окиси серебра отрицательная). После разгонки продукта гидрирования получено 2100 *г* (90%) винилового карбинола с т. кип. 123—126°; n_D^{16} 1,4297. При разгонке 120 *г* этого спирта на колонке в 39 теоретических тарелок получено 108 *г* изопропилвинилкарбинола (I) с т. кип. 124,2—125° (752 *мм*); n_D^{20} 1,4292; d_4^{20} 0,8347; найдено *MR* 30,94; вычислено *MR* 30,96

Найдено %: C 71,93; 71,94; H 12,18; 12,15
$C_6H_{12}O$. Вычислено %: C 71,93; H 12,07

Литературные данные [4]: т. кип. 124—125°; $n_D^{15,6}$ 1,4316.

а) Над двуокисью циркония на пемзе. При дегидратации 200 *г* (2 моля) карбинола (I) над двуокисью циркония получено 29 *мл* воды, 132,4 *г* смеси углеводородов (V—VII) с т. кип. 62—78° (n_D^{23} 1,4361) и 32 *г* исходного карбинола с т. кип. 121—126° (n_D^{23} 1,4256). Таким образом, выход диеновых углеводородов составлял 81% на пропущенный и 95% на вступивший в реакцию карбинол. Полученная смесь углеводородов перегонялась над натрием, а затем была разогнана на колонке в 39 теоретических тарелок. При этом выделены следующие две основных фракции*: фр. I, т. кип. 56—58°, n_D^{23} 1,4038—21,8 *г* и фр. II т. кип. 74—76,5°; n_D^{28} 1,4452—86,0 *г*.

Фракция I представляет собой несопряженный 2-метилпентадиен-1,4 (VI), который при повторной разгонке перегонялся почти нацело и имел т. кип. 56,5—57° (748 *мм*); n_D^{21} 1,4051. Литературные данные [5]: т. кип. 56,5° (761 *мм*); n_D^{20} 1,4053; [4]: т. кип. 57—58 (760 *мм*); n_D^{17} 1,4081.

Фракция II — смесь сопряженных диенов (V) и (VII) была подвергнута разделению путем конденсации с малеиновым ангидридом в растворе толуола при 0° по методике, описанной Бахманом [10]. После обработки продуктов реакции получено 38,7 *г* (45%) 1,1-диметилбутадиена (V) с т. кип. 76,2—76,7° (748 *мм*); n_D^{20} 1,4528; d_4^{20} 0,7182; найдено *MR* 30,9; вычислено *MR* 28,97; λ_{max} 234 *mμ*; ε_{max} 21000 (гептан).

Литературные данные [27]: т. кип. 76,2—76,6 (758 *мм*); n_D^{20} 1,4525;

* Промежуточная фракция с т. кип. 58—74° (5—8%) (табл. 2) в этом, как и в последующих опытах не описывается.

d_4^{20} 0,7189; [10]: т. кип. 76,3 (760 *мм*); n_D^{20} 1,4505; [5]: т. кип. 74,3° (762 *мм*); n_D^{20} 1,4520.

Кроме того, выделено 91,0 *г* (49%) 3,5-диметил-Δ^4-тетрагидрофталевой кислоты с т. пл. 153—154°, образовавшейся путем конденсации диена (VII) с малеиновым ангидридом. Литературные данные [10]: т. пл. 154°.

Окисление 1,1-диметилбутадиена-1,3 (V). К смеси 3,0 *г* углеводорода [т. кип. 76,2—76,7° (748 *мм*)], 0,5 *г* поташа в 300 *мл* воды при перемешивании и охлаждении ледяной водой постепенно добавлено в течение 3 час. 28,0 *г* мелкорастертого перманганта калия. Перемешивание продолжалось еще 2 часа. Затем из реакционной массы с водяным паром было отогнано 80 *мл* дистиллата, который насыщался при охлаждении поташом и вновь перегонялся. Операция повторялась трижды. Получено 1,4 *мл* ацетона с т. кип. 54—56°, 2,4-динитрофенилгидразон которого плавился при 125—126° и не дал депрессии с заведомым образцом. Непосредственное выделение ацетона из дистиллата через 2,4-динитрофенилгидразон дало приблизительно те же результаты. Двуокись марганца была отфильтрована и несколько раз промыта горячей водой. Фильтрат упарен в вакууме почти досуха, подкислен разбавленной серной кислотой и многократно экстрагирован эфиром. После отгонки эфира получено 0,8 *г* гидрата щавелевой кислоты с т. пл. 101—104°, высушенная в вакуум-эксикаторе безводная щавелевая кислота плавилась при 187—189°. Маточный остаток (0,2 *г*) с раствором сулемы дает слабое помутнение, что указывало на присутствие муравьиной кислоты. Уксусной кислоты обнаружено не было.

б) Над фосфатом алюминия. При дегидратации 100 *г* (1 моль) карбинола (I) над свежеприготовленным фосфатом алюминия получено 17,2 *мл* воды, 70,2 *г* смеси углеводородов (V—VII) с т. кип. 65—80°; n_D^{22} 1,4340 (выход 85% на пропущенный карбинол) и 4,2 *г* исходного спирта с т. кип. 115—125°; n_D^{22} 1,4246. При фракционной разгонке углеводородов над натрием на колонке (39 теоретических тарелок) получено 12,4 *г* 2-метилпентадиена-1,4 (VI) с т. кип. 56—57°; n_D^{22} 1,4019 и 44 *г* сопряженных диенов (V) и (VII) с т. кип. 74—76°; n_D^{22} 1,4482. При обработке последних малеиновым ангидридом получено 17,1 *г* (39%) 1,1-диметилбутадиена (V) с. т. кип. 76,5—77,2° (768 *мм*); n_D^{22} 1,4528 и 53,1 *г* (55%) 3,5-диметил-Δ^4-тетрагидрофталевой кислоты с т. пл. 153°. Таким образом, углеводородная смесь содержала 31% (V), 23% (VI) и 46% (VII). Окисление этого образца 1,1-диметилбутадиена (V) перманганатом калия дало ацетон и щавелевую кислоту с теми же выходами, как в предыдущем опыте.

Дегидратация диметилаллилкарбинола (II)

Диметилаллилкарбинол (II) синтезировался по методу Яворского [28] взаимодействием бромистого аллила и ацетона с магнием. Реакция проводилась по методике, описанной в работе Левиной [5]. После разгонки карбинол (II) имел т. кип. 117—119°; n_D^{18} 1,4282; выход 64%. Литературные данные [5]: т. кип. 117—119°; n_D^{20} 1,4279.

а) Над двуокисью циркония на пемзе. При дегидратации 100 *г* (1 моль) карбинола (II) над двуокисью циркония получено 17,4 *мл* воды и 74,1 *г* смеси углеводородов (V—VII) с т. кип. 60—78°; n_D^{23} 1,4341; выход 90% на пропущенный карбинол. При фракционной разгонке углеводородов над натрием на колонке (39 теоретических тарелок) получено 14,7 *г* 2-метилпентадиена-1,4 (VI) с т. кип. 56—57,5°; n_D^{23} 1,4031 и 48,0 *г* сопряженных диенов (V) и (VII) с т. кип. 75—76,5°; n_D^{22} 1,4472. При

разделении последних путем конденсации с малеиновым ангидридом получено 16,8 *г* (35%) 1,1-диметилбутадиена (V) с т. кип. 76—76,5° (760 *мм*); n_D^{20} 1,4532 и 60 *г* (58%) 3,5-диметил-Δ^4-тетрагидрофталевой кислоты с т. пл. 153—154°. Полученная смесь изомерных метилпентадиенов в этом случае содержала 28,5% (V), 24% (VI) и 47,5% (VII). При окислении этого 1,1-диметилбутадиена (V) перманганатом получены те же результаты, как и в предыдущих опытах.

б) Над фосфатом алюминия. При дегидратации 62 *г* карбинола (II) над фосфатом алюминия получено 8,0 *мл* воды и 33,2 *г* смеси углеводородов (V—VII) с т. кип. 54—76°; n_D^{21} 1,4254; выход 81% на пропущенный карбинол. При фракционной разгонке углеводородов над натрием на колонке (39 теоретических тарелок) получено 14,9 *г* 2-метилпентадиена-1,4 (VI) с т. кип. 56—57°; n_D^{19} 1,4046 и 14,2 *г* сопряженных диенов (V) и (VII) с т. кип. 74—76,4°; n_D^{21} 1,4488. При обработке последних малеиновым ангидридом получено 5,9 *г* (41,3%) 1,1-диметилбутадиена (V) с т. кип. 76,2—77° (764 *мм*); n_D^{23} 1,4518 и 18,7 *г* (57%) 3,5-диметил-Δ^4-тетрагидрофталевой кислоты с т. пл. 152—154°. Таким образом, в этом случае углеводородная смесь содержала 20% (V), 53% (VI) и 27% (VII). Окисление образца 1,1-диметилбутадиена (V) перманганатом дало ацетон и щавелевую кислоту с теми же выходами, как и в предыдущих опытах.

Дегидратация диметилпропенилкарбинола (III)

Диметилпропенилкарбинол (III) (т. кип. 119—122°; n_D^{22} 1,4287) был получен из ацетоуксусного эфира через кротоновоэтиловый эфир синтезом Гриньяра [15] с общим выходом 50%. Литературные данные [15]: т. кип. 121,6—122° (754 мм); n_D^{20} 1,4295.

Над двуокисью циркония на пемзе. При дегидратации 75 *г* карбинола (III) над двуокисью циркония на пемзе (температура 300°, скорость 0,7 *мл/мин*) получено 9,0 *мл* воды, 39,3 *г* углеводорода (VII) с т. кип. 74—77°; n_D^{21} 1,4398 и 16,3 *г* исходного карбинола с т. кип. 118—123°; n_D^{21} 1,4268. Таким образом, выход углеводорода составлял 64% на пропущенный и 82% на вступивший в реакцию спирт. После перегонки углеводорода над натрием на колонке (39 теоретических тарелок) получено 34,1 *г* 1,3-диметилбутадиена (VII) с т. кип. 75,8—76,4° (758 *мм*); n_D^{20} 1,4468; λ_{max} 228 $m\mu$; ε_{max} 22400 (гептан). Литературные данные [15]: т. кип. 75,6—76° (760 *мм*); n_D^{20} 1,4465; [21]: т. кип. 75,6—76,7° (762 *мм*); n_D^{20} 1,4467.

При окислении образца 1,3-диметилбутадиена (VII) перманганатом (по методике, описанной выше) была получена с выходом 52% смесь уксусной и муравьиной кислот с т. кип. 107—112°, которая дает ярко выраженную какодильную пробу (уксусная кислота), а с раствором сулемы — слабое помутнение (следы муравьиной кислоты). При обработке полученного углеводорода (VII) малеиновым ангидридом была выделена лишь 3,5-диметил-Δ^4-тетрагидрофталевая кислота с т. пл. 153—154°; выход 94%. Таким образом, полученный в этом случае углеводород целиком представляет 1,3-диметилбутадиен (VII).

Дегидратация метилизокротилкарбинола (IV)

Метилизокротилкарбинол (IV). К раствору магнийиодметила, приготовленному из 15 *г* магния и 90,0 *г* йодистого метила в 280 *мл* абсолютного эфира при температуре —15—20° и интенсивном перемешивании, прилит по каплям раствор 50 *г* диметилакрилового альдегида

т. кип. 56—60° (60 *мм*); n_D^{19} 1,4565] в 220 *мл* абсолютного эфира. Продукт реакции разлагался выливанием реакционной массы в смесь льда и хлористого аммония. После обычной обработки получено 35 *г* (65%) карбинола (IV) с т. кип. 47—51° (14 *мм*); при нормальном давлении т. кип. 136—139°; n_D^{20} 1,4369; d_4^{20} 0,8461; найдено *MR* 31,2; вычислено *MR* 30,96.

Литературные данные [22]: т. кип. 136—138°; n_D^{20} 1,4343; [4]: т. кип. 137—138°; n_D^{17} 1,4318.

Над двуокисью циркония на пемзе. При дегидратации 50 *г* (0,5 моля) карбинола (IV) над двуокисью циркония на пемзе получено 8,0 *мл* воды и 34,2 *г* углеводорода (VII) с т. кип. 72—77°; n_D^{23} 1,4432; выход 84% на пропущенный карбинол. После разгонки углеводорода над натрием на колонке (39 теоретических тарелок) получено 28,7 *г* 1,3-диметилбутадиена (VII) с т. кип. 76—76,5° (764 *мм*); n_D^{25} 1,4447. При обработке последнего малеиновым ангидридом получена лишь 3,5-диметил-Δ^4-тетрагидрофталевая кислота с т. пл. 152—154°; выход 90%. Окисление образца 1,3-диметилбутадиена (VII) перманганатом дало уксусную и муравьиную кислоты с теми же выходами, как и в предыдущем опыте. Таким образом, и в этом случае полученный углеводород целиком представляет 1,3-диметилбутадиен (VII).

Изомеризация 2-метилпентадиена-1,4 (VI)

82 *г* (1 моль) 2-метилпентадиена-1,4 (т. кип. 56,5—57°; n_D^{21} 1,4045) пропускались над 20%-ной двуокисью циркония на пемзе (диаметр трубки 18 *мм*, длина слоя контакта 50 *см*) при 300° со скоростью 0,8 *мл/мин*. Получено 74 *г* смеси углеводородов (V—VII) с т. кип. 58—72°; n_D^{24} 1,4442. При фракционной разгонке углеводородов над натрием на колонке (39 теоретических тарелок) получено 41,0 *г* исходного 2-метилпентадиена-1,4 (VI) с т. кип. 56—57°; n_D^{24} 1,4024 и 24,0 *г* (32%) смеси сопряженных диенов (V) и (VII) с т. кип. 75—77°; n_D^{24} 1,4468. При обработке последних малеиновым ангидридом получено 11,0 *г* (46%) 1,1-диметилбутадиена (V) с т. кип. 76—77°; n_D^{23} 1,4522 и 23 *г* (52%) 3,5-диметил-Δ^4-тетрагидрофталевой кислоты с т. пл. 153°. Содержание изомерных метилпентадиенов в этом случае составляло 16% (V), 65% (VI) и 19% (VII).

Ацетат изопропилвинилкарбинола (VIII)

К 305 *г* (3 моля) уксусного ангидрида, нагретого до кипения, по каплям прибавлено 150 *г* (1,5 моля) изопропилвинилкарбинола. Смесь кипятится добавочно 5 час., охлаждается и выливается в насыщенный раствор соды. После перегонки продукта реакции в вакууме получено 190 *г* (88%) ацетата (VIII) с т. кип. 75—78° (102 *мм*); при нормальном давлении т. кип. 145—146°; n_D^{20} 1,4145; d_4^{20} 0,8792; найдено *MR* 40,3; вычислено *MR* 40,53

Найдено %: C 67,66; 67,80; H 10,04; 10,15
$C_8H_{14}O_2$. Вычислено %: C 67,57; H 9,94

Пиролиз ацетата (VIII). 150 *г* ацетата (VIII) пропускались через кварцевую трубку, набитую кусочками кварца (диаметр трубки 18 *мм*, длина слоя контакта 50 *см*) при 500° в токе азота со скоростью 1,5—1,6 *мл/мин*. Катализат тщательно промывался водой, раствором соды, а затем высушивался сульфатом магния. При перегонке получено 40,0 *г* углеводорода (V) с т. кип. 72—82°; n_D^{23} 1,4462 и 65 *г* исходного ацетата с т. кип. 140—147°; n_D^{22} 1,4128. Выход углеводорода составил 48% на пропущенный ацетат.

После разгонки углеводорода над натрием на колонке (39 теоретических тарелок) получено 31,0 *г* 1,1-диметилбутадиена (V) с т. кип. 75,5—76,8°; n_D^{24} 1,4524. При обработке последнего малеиновым ангидридом получено ~5% полимерных продуктов и 26,5 *г* возвратившегося 1,1-диметилбутадиена (V) с т. кип. 75,8—76,2° (725 *мм*); n_D^{20} 1,4542; d_4^{20} 0,7183; найдено *MR* 31,0; вычислено *MR* 28,97; λ_{max} 234 *mμ*; ε_{max} 19500 (гептан).

Таким образом, пиролиз ацетата изопропилвинилкарбинола (VIII) приводит к единственному диену — 1,1-диметилбутадиену (V).

Конденсация 1,1-диметилбутадиена (V) с циклопентадиеном

3,3 *г* (0,04 моля) 1,1-диметилбутадиена (т. кип. 76,2°; n_D^{20} 1,4542), 4,6 *г* (0,07 моля) циклопентадиена (т. кип. 42°) в присутствии гидрохинона нагревались в стеклянной ампуле при 100° в течение 10 час. После разгонки продукта реакции в вакууме получено 4,8 *г* (82%) аддукта (IX) с т. кип. 69—70° (60 *мм*); т. пл. 24°

Найдено %: С 90,30; 90,13; Н 9,42; 9,38
$C_{11}H_{14}$. Вычислено %: С 90,40; Н 9,60

Озонирование аддукта (IX)

3 *г* вещества [т. кип. 69—70° (60 *мм*)] в 40 *мл* хлороформа озонировались при 0° в течение 5 час. (концентрация озона 5%). Озонид после удаления растворителя в вакууме разлагался кипячением с 50 *мл* воды в течение 15 час. На стенках колбы и в холодильнике выделялись кристаллы, по-видимому, перекиси ацетона (0,1 *г*), которые вспыхивали при нагревании на шпателе. Из продуктов разложения была отогнана фракция с температурой кипения до 100°, в которой обнаружен ацетон по реакции с 2,4-динитрофенилгидразином (1,0 *г* кристаллов с т. пл. 125—127°, не давших депрессии с заведомым образцом).

Остаток многократно экстрагировался эфиром. После удаления эфира получено 3,0 *г* трудно кристаллизующегося масла. Из разбавленной соляной кислоты была получена низкоплавкая форма 1,2,4-циклопентантрикарбоновой кислоты (X) с т. пл. 128—129°. Литературные данные [29]: т. пл. 129—130°.

Конденсация циклопентадиена с метилакрилатом

8,6 *г* метилакрилата, 10 *г* циклопентадиена в 30 *мл* бензола в присутствии пирогаллола нагревались на кипящей водяной бане в стеклянной ампуле в течение 6 час. При разгонке в вакууме получено 13,5 *г* аддукта с т. кип. 78—80° (24 *мм*); n_D^{17} 1,4842.

Омыление. 13,5 *г* вещества и 50 *мл* 20%-ного раствора едкого натра кипятились с обратным холодильником в течение 15 час. Неомыленная часть экстрагировалась эфиром. Остаток подкислен концентрированной соляной кислотой. Выделившееся масло экстрагировано эфиром, высушено сульфатом магния. При разгонке в вакууме получено 10 *г* кислоты (XI) с т. кип. 131—134° (22 *мм*).

Окисление (XI). 7,0 *г* кислоты [т. кип. 131—134° (22 *мм*)] в 400 *мл* воды окислялись 20 *г* перманганата калия перемешиванием при комнатной температуре в течение 12 час. Двуокись марганца отфильтрована, фильтрат упарен почти досуха и подкислен концентрированной соляной кислотой. Выделившееся масло экстрагировано эфиром. Остаток очень трудно кристаллизуется. После длительной обработки с соляной кислотой получено 2,5 *г* кристаллов с т. пл. 128—129°. Проба смешения с описанной выше кислотой (X) депрессии не дала.

ВЫВОДЫ

1. Систематически изучена каталитическая дегидратация изомерных гексеновых спиртов (I—IV) над двуокисью циркония на пемзе и фосфатом алюминия.

2. При дегидратации изопропилвинилкарбинола (I) и диметилаллилкарбинола (II) над обоими катализаторами образуется смесь изомерных диенов (V—VII) в разных соотношениях.

3. В случае диметилпропенил- и метилизокротилкарбинолов (III) и (IV) единственным продуктом дегидратации над двуокисью циркония является 1,3-диметилбутадиен (VII).

4. Разработан удобный метод синтеза 1,1-диметилбутадиена пиролизом ацетата изопропилвинилкарбинола.

5. Для дегидратации непредельных спиртов предложен новый дегидратирующий агент — двуокись циркония, осажденная на пемзе.

6. Предложен механизм дегидратации изомерных гексеновых спиртов (I—IV)

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
24. VI. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Зайцев и А. Зайцев, Ж. русск. физ.-хим. о-ва 8, 363 (1876).
2. Е. Любарский, Ж. русск. физ.-хим. о-ва 32, 140 (1900).
3. O. Diels, K. Alder, Liebigs Ann. Chem. **470**, 62 (1929).
4. R. G. R. Bacon, E. H. Farmer, J. Chem. Soc. **1937**, 1065.
5. Р. Я. Левина и сотр., Ж. общ. химии **21**, 233 (1951).
6. Р. Я. Левина и сотр., Уч. записки МГУ **132**, 232 (1950).
7. G. Dupont, R. Dulou, G. Christen, Bull. Soc. chim. France, **820** (1954).
8. Я. М. Слободин, Ж. общ. химии 8, 241 (1938).
9. В. И. Есафов, Ж. общ. химии **22**, 604 (1952).
10. B. Bachman, C. G. Goebel, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 787 (1942).
11. Я. М. Слободин и сотр., Ж. общ. химии **23**, 1873 (1953).
12. G. Dupont, G. Darmon, Bull. Soc. chim. France, 240 (1954).
13. G. S. Whitby, W. Gallay, Canad. J. Res. **6**, 280 (1932).
14. L. P. Kyriakides, J. Amer. Chem. Soc. **36**, 657 (1914).
15. N. van Keersbilk, Bull. Soc. chim. Belg. **38**, 205 (1929).
16. A. Gry, Bull. Soc. chim. France (4), **3**, 377 (1908).
17. P. Pomerantz и др., J. Res. Nat. Bur. Standards **52**, 59 (1954); Chem. Abstrs. **49**, 8085 (1955).
18. L. P. Kyriakides, J. Amer. Chem. Soc. **36**, 987 (1914).
19. J. Kenyon, D. P. Young, J. Chem. Soc. **1940**, 1547.
20. M. G. Dupont, L. M. Menut, Bull. Soc. chim. France, [5], **6**, 1215 (1939).
21. Фр. пат. 686446 (11.12.1929); Chem. Zbl., 1931, I, 152.
22. W. Krestinsky, Ber. **55**, 2754 (1922).
23. J. Doeuvre, Bull. Soc. chim. France, 371 (1943).
24. И. Н. Назаров, И. Л. Котляревский и В. Ф. Рябченко, Ж. общ. химии, **23**, 1900 (1953).
25. W. J. Bailey, C. King, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 75 (1955).
26. Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов, Чистые химические реактивы, М., 1955, стр. 22.
27. E. H. Farmer, F. L. Warren, J. Chem. Soc. **1931**, 3221.
28. В. П. Яворский, Ж. русск. хим. о-ва, **40**, 782 (1908).
29. L. J. Goldsworthy, W. H. Perkin, J. Chem. Soc. **105**, 2672 (1914).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 3

Г. Я. КОНДРАТЬЕВА

ДИЕНОВАЯ КОНДЕНСАЦИЯ ГОМОЛОГОВ ОКСАЗОЛА С МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТОЙ И ЕЕ АНГИДРИДОМ

В настоящей работе исследована конденсация гомологов оксазола с малеиновым ангидридом и малеиновой кислотой. Установлено, что реакция протекает по обычной схеме диенового синтеза и приводит к образованию замещенных цинхомероновых (пиридиндикарбоновых-3,4) кислот:

(1)

Исследованная реакция относится к редкой разновидности синтеза Дильса, когда в качестве диенового компонента используется азотсодержащая система. Как правило, такие превращения проводятся с соединениями, обладающими чисто углеродным скелетом, и попытки использовать в качестве диенов азотсодержащие соединения обычно успеха не имеют. Если в диеновую конденсацию вводится двунепредельная система, в которой один или два атома С-атома в цепи сопряжения заменены атомами азота, то реакция с диенофилом не идет вовсе или проходит по другой схеме. Несмотря на наличие сопряженных двойных связей, глиоксим, диметилглиоксим и анил коричного альдегида $C_6H_5CH{=}CHCH = NC_6H_5$ не реагируют в условиях диенового синтеза (1), а более реакционноспособный анил 2-этилгексен-2-аля вступает в реакцию в таутомерной форме $C_6H_5NHCH = C(C_2H_5)CH = CHC_2H_5$, т. е. в виде «чисто углеродного» диена [2].

В гетероциклическом ряду соединений описана конденсация производных имидазола с ацетилендикарбоновым эфиром и с анетолом, реакция нескольких хиноксалинов с малеиновым ангидридом и хинонами и превращения дегидроиндиго с различными диенофилами. 1,2-Диметилимидазол реагирует с ацетилендикарбоновым эфиром уже при комнатной температуре, но не по обычному типу диенового синтеза, а с размыканием одной двойной связи цикла — подобно соединениям ряда пиридина. В качестве единственного продукта реакции был выделен 6,7-диметил-2, 3, 4, 5-тетракарбометоксииндолизин, строение которого доказано рядом последующих превращений [3]. 4,5-Дикарбометоксиимидазол присоединяет одну молекулу анетола, однако предполагаемую структуру аддукта (2,3-дикарбометокси-5-метил-6-*p*-метоксифенил-1,4-эндометилен-$\Delta^{2,3}$-тетрагидропиразин) нельзя считать достаточно доказанной [4]. 2,3-Диме-

тилхиноксалин конденсируется с малеиновым ангидридом и с хиноном, образуя соединение, отвечающее по составу нормальным продуктам диенового синтеза, но на основании ряда наблюдений авторы считают, что диметилхиноксалин вступает в реакцию только в таутомерной форме 2,3-диметилентетрагидрохиноксалина [5]. По-видимому, единственным несомненным случаем участия азотсодержащих диенов в реакции Дильса является взаимодействие дегидроиндиго со стиролом и другими диенофи-

Таблица

Полученные соединения

Формулы исходных оксазолов	Формулы производных пиридина		
H_3C, N, CH_3, O	COOH, COOH, H_3C, CH_3, N т. пл. 271—273°	CO — O, CO, H_3C, CH_3, N т. пл. 111°	
H_3C, N, H_3C, O	COOH, H_3C, COOH, H_3C, N т. пл. 262°	CO — O, H_3C, CO, H_3C, N т. пл. 92°	$COOC_3H_7$-i, H_3C, COOH, H_3C, N т. пл. 203°
N, H_3C, CH_3, O	COOH, H_3C, COOH, CH_3, N т. пл. 244°—246°	CO—O, H_3C, CO, CH_3, N т.пл.104—104,5°	
H_3C, N, H_3C, CH_3, O	COOH, H_3C, COOH, H_3C, CH_3, N т. пл. 234°	CO — O, H_3C, CO, H_3C, CH_3, N т. пл. 83°	
N, CH_3, O	COOH, COOH, CH_3, N т. пл. 220°	CO— O, CO, CH_3, N т.пл.140—140,5°	

лами, приводящее к образованию тетрагидропиразинового цикла [6]. Превращения гомологов оксазола, описанные в настоящей работе, представляют другой пример диеновой конденсации азотсодержащих двунепредельных соединений. В реакции с малеиновым ангидридом система C = C — N = C повторяет свойства конъюгированной цепи C = C — — C = C; если обычные углеродсодержащие диены образуют в этом случае производные циклогексана, то диены C = C — N = C превращаются в аналогичные соединения ряда тетрагидропиридина.

Помимо теоретического интереса исследованная реакция может иметь несомненное практическое значение в синтезе цинхомероновых кислот и пиридиновых оснований. В общем случае конденсация приводит к по-

лучению 2, 5, 6-триалкилцинхомероновых кислот (I), где R, R′ могут представлять также полиметиленовый цикл. Цинхомероновые кислоты — очень мало доступные и почти не изученные соединения, хотя они и их производные должны, по всей вероятности, представлять определенный интерес, поскольку в них можно предполагать физиологическую активность известных препаратов никотиновой и изоникотиновой кислот и повышенную по сравнению с ними растворимость. Декарбоксилирование триалкилцинхомероновых кислот приводит к образованию 2, 3, 6-триалкилпиридинов и может быть использовано для препаративного получения этих соединений.

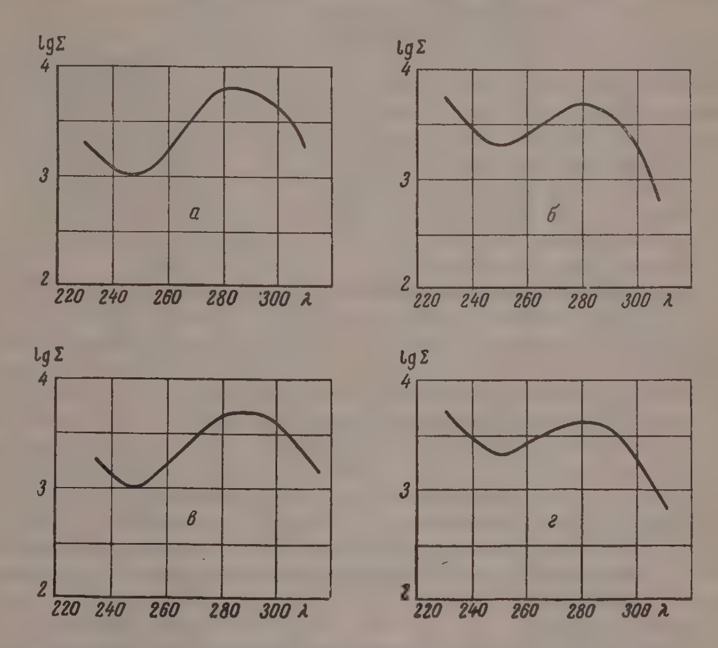
Ввиду трудной доступности первых членов гомологического ряда оксазолов в реакцию диеновой конденсации вводились более доступные 2,4-диметил-, 2,5-диметил-, 4,5-диметил-, 2, 4, 5-триметил- и 2-метил-4,5-тетраметиленоксазол. Все они легко реагируют с малеиновым ангидридом при нагревании в бензоле, эфире или без растворителя и образуют кристаллические продукты присоединения, анализ которых показывает эквимолекулярное соотношение компонентов. Структурное сходство соединений ряда оксазола с фуранами (пятичленный, замкнутый через атом кислорода цикл, и сопряженное, «диеновое» расположение двойных связей) вызывает естественное предположение об аналогии в механизме реакции и строении продуктов диенового синтеза, однако свойства аддуктов оксазолов не согласуются со свойствами аддуктов фурана. Эти соединения не растворяются в органических растворителях, зато хорошо растворимы в воде, не изменяются при нагревании с концентрированной серной или дымящей бромистоводородной кислотами, не реагируют с бромной водой. Такую инертность по отношению к реагентам, быстро и легко взаимодействующим с аддуктами фурана, можно объяснить, только допустив, что аддукты оксазолов с малеиновым ангидридом не имеют ненасыщенного характера и не содержат кислородного мостика.

Реакция оксазолов с малеиновой кислотой проходит в еще более мягких условиях, чем реакция с малеиновым ангидридом, хотя выход кристаллических продуктов конденсации не превышает 51% от теорет. Особенностью образующихся соединений является их полная тождественность с аддуктами соответствующих оксазолов и малеинового ангидрида. Анализ показал, что конденсация оксазолов с малеиновой кислотой протекает с выделением одной молекулы воды. Дегидратация за счет СООН-группы и образование ангидрида исключено, так как конечные соединения устойчивы и не гидролизуются даже при длительном кипячении с водой. Отщепление воды может произойти только за счет потери эндоксомостика, и тогда продукты реакции оксазолов с малеиновой кислотой должны представлять собой пиридиндикарбоновые кислоты. То же строение имеют, очевидно, и аддукты с малеиновым ангидридом: отщепляющаяся из цикла вода тотчас гидролизует ангидридную группу, и в результате перегруппировки образуется замещенная цинхомероновая кислота. Структура аддуктов подтверждается реакцией их декарбоксилирования, которая приводит к получению гомологов пиридина. Таким образом, общая схема диенового синтеза — 1,4-присоединение — остается в случае конденсации оксазолов справедливой, но реакция не задерживается на начальной стадии эндоксосоединений, которые в отличие от аналогичных производных фурана не обладают достаточной прочностью.

Конденсацией оксазолов с малеиновым ангидридом и малеиновой кислотой получены: 2,6-диметил-, 2,5-диметил-, 5,6-диметил-, 2, 5, 6-триметил-2 и 2-метил-5,6-тетраметиленцинхомероновая кислота (табл.). Выход кислот обычно высок и колеблется (за исключением 2-метил-5,6-тетраметиленцинхомероновой кислоты) в пределах 50— 85% от теорет.; вещества достаточно чисты уже после промывания водой и ацетоном. Более низкие выходы цинхомероновых кислот из оксазолов и малеиновой

кислоты объясняются, по-видимому, одновременно протекающей реакцией солеобразования. Строение аддуктов доказано на примере 2,6-диметилцинхомероновой кислоты, которая была получена также встречным синтезом из этоксалилацетона и аминокротонового эфира по методике Мумма и Хюнеке [7].

Свойства трех образцов кислот (из 2,4-диметилоксазола с малеиновым ангидридом и кислотой и из аминокротонового эфира) полностью совпали. Не обнаружили депрессии температуры плавления ни их ангидриды, ни пикраты диметилпиридинов, выделенные при декарбоксилировании кислот. Помимо химических свойств сравнивались и спектры поглощения кислот в кислых и щелочных водных растворах. Кривые поглощения, снятые при разных значениях pH, совпали, что окончательно доказывает идентичность препаратов (фиг.). Строение остальных замещенных цинхомероновых кислот принималось по аналогии, и это допущение оправдано полным сходством их спектров поглощения со спектром 2,6-диметилцинхомероновой кислоты.



Спектры поглощения 2,6-диметилцинхомероновой кислоты в УФ-области: *а* и *б* — препарат, полученный из этоксалилацетона (*а* — λ_{max} 286 *mμ*; $\lg \varepsilon_{max}$ 3,77; растворитель 1 *N* HCl; *б* — λ_{max} 280 *mμ*, $\lg \varepsilon_{max}$ 3,66; растворитель 1 *N* NaOH); *в* и *г* — препарат, полученный диеновым синтезом (*в* — λ_{max} 286 *mμ*; $\lg \varepsilon_{max}$ 3,68, растворитель 1 *N* HCl; *г* — λ_{max} 280 *mμ*; $\lg \varepsilon_{max}$ 3,66; растворитель 1 *N* NaOH)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2-Метил-4,5-тетраметиленоксазол. 52,4 *г* (0,2 мол) 2-хлорциклогексанона и 17 *г* (0,25 *мол*) ацетамида нагревались 4 часа при 100°; смесь растворялась в воде, раствор насыщался поташом и извлекался эфиром. При перегонке высушенной поташом эфирной вытяжки получено 9,6 *г* 2-метил-4,5-тетраметиленоксазола с т. кип. 79,5° (10 *мм*); n_D^{20} 1,4862; d_4^{20} 1,0464:

найдено *MR* 37,65; вычислено для $C_8H_{11}ON F_2$ *MR* 39,39; ε*M* — 1,74; выход 35% от теорет.

Найдено %: C 69,41; 69,33; H 8,22; 8,14; N 10,32; 10,47
$C_8H_{11}ON$. Вычислено %: C 70,02 H 8,10; N 10,21

В литературе 2-метил-4,5-тетраметиленоксазол не описан.

2,6-Диметилцинхомероновая кислота. а) 10*г* (0,1 мол) 2,4-диметилоксазола и 10 *г* (0,1 *мол*) малеинового ангидрида нагревались в 25 *мл* абсолютного бензола 5 час. Вязкая полукристаллическая масса промывалась горячим ацетоном, и полученный желтоватый осадок отжимался на пористой пластинке. Выход 16 *г* (80% от теорет.). После перекристаллизации из воды (осаждение ацетоном) т. пл. 270—273°. б) 5 *г* (0,05 *мол*) 2,4-диметилоксазола и 5,4 *г* (0,05 *мол*) малеиновой кислоты растворялись в 20 *мл* абсолютного бензола, и смесь нагревалась при 100° в течение 3 час. Выход 2,6-диметилцинхомероновой кислоты 5,3 *г* (51% от теорет.), т. пл. 271—273°. в) 21,5 *г* этоксалилацетона и 17,5 *г* аминокротонового эфира конденсировались по методике (7). Выход диэтилового эфира 2,6-диметилцинхомероновой кислоты 26,5 *г* (78% от теорет.), т. кип. 158,5—160° (10 *мм*). Литературные данные [7]: т. кип. 163° (13 *мм*).

8,5 *г* диэтилового эфира омылялись кипячением с 32 *мл* 4 *N* водного раствора NaOH в течение 1,5 час. Выход 2,6-диметилцинхомероновой кислоты 6 *г* (91% от теорет.); т. пл. 272—273°. Литературные данные [7]: т. пл. 275°.

Смешанная проба образцов: а), б) и в) расплавилась при 272—274°.

Ангидрид 2,6-диметилцинхомероновой кислоты. 0,5 *г* 2,6-диметилцинхомероновой кислоты тщательно смешивались с 0,5 *г* фосфорного ангидрида, и смесь нагревалась в саблевидной колбе Клайзена в вакууме 10 *мм* пламенем горелки. Отогнавшийся ангидрид 2,6-диметилцинхомероновой кислоты перекристаллизовывался из гексана. Выход 0,34 *г* (75% от теорет.), т. пл. 111°. Все три образца кислоты дали один и тот же ангидрид, т. пл. 111°; смешанная проба плавления депрессии не обнаружила. Литературные данные (7): т. пл. 112°.

2,6-Диметилпиридин. 1 *г* 2,6-диметилцинхомероновой кислоты смешивался с медной бронзой, и смесь медленно нагревалась в колбочке с обратным холодильником пламенем горелки. Остывшая реакционная масса экстрагировалась эфиром, и из эфирной вытяжки осаждался пикрат 2,6-диметилпиридина, т. пл. 159—160°. Смешанная проба с пикратом чистого 2,6-диметилпиридина расплавилась при 158—160°. Литературные данные [8]: пикрат, т. пл. 159—161°.

2,5-Диметилцинхомероновая кислота. а) Раствор 5 *г* 2,5-диметилоксазола и 5 *г* малеинового ангидрида в 15 *мл* абсолютного бензола нагревался на кипящей водяной бане 5 час. Осадок промывался ацетоном и высушивался на пористой пластинке. Выход 7,8 *г* (78% от теорет.), т. пл. 246° (из слабо подкисленной HCl воды). б) 3 *г* 2,5-диметилоксазола и 3,3 *г* малеиновой кислоты нагревались в 10 *мл* абсолютного бензола до начала экзотермической реакции, а затем смесь оставлялась на 12 час. Выход 2,5-диметилцинхомероновой кислоты 2 *г* (32% от теорет.), т. пл. 244—246° (из воды, подкисленной HCl).

Найдено %: N 7,24; 7,32
$C_9H_9O_4N$. Вычислено %: N 7,18

Ангидрид 2,5-диметилцинхомероновой кислоты получался нагреванием кислоты с фосфорным ангидридом в вакууме; перистые кристаллы с т. пл. 104—104,5° (из гексана)

Найдено %: C 61,05; 60,96; H 4,16; 4,09; N 7,98; 7,98
$C_9H_7O_3N$. Вычислено %: C 61,00; H 3,99; N 7,91

В литературе 2,5-диметилцинхомероновая кислота и ее ангидрид не описаны.

5,6-Диметилцинхомероновая кислота. а) Смесь 10 *г* 4,5-диметилоксазола и 10 *г* малеинового ангидрида нагревалась в бензольном растворе 8 час. После обычной обработки получено 17 *г* (85%) 5,6-диметилцинхомероновой кислоты; т. пл. 262° (из подкисленной HCl воды). б) Эквимолекулярные количества 4,5-диметилоксазола и малеиновой кислоты нагревались в бензольном растворе до начала бурной реакции. Выход 5,6-диметилцинхомероновой кислоты 48% от теорет., т. пл. 260—262°

Найдено %: N 7,47; 7,46
$C_9H_9O_4N$. Вычислено %: N 7,18

Ангидрид 5,6-диметилцинхомероновой кислоты получался нагреванием кислоты с фосфорным ангидридом в вакууме; длинные игольчатые кристаллы с т. пл. 92° (из гексана)

Найдено %: C 60,95; 60,88; H 4,00; 4,12; N 8,02; 8,21
$C_9H_7O_3N$. Вычислено %: C 61,00; H 3,99; N 7,91

5,6-Диметилцинхомероновая кислота и ее ангидрид в литературе не описаны.

1 *г* ангидрида 5,6-диметилцинхомероновой кислоты и 10 *мл* изопропилового спирта кипятились 10 мин. с обратным холодильником. Профильтрованный раствор упаривался до половины объема и охлаждался. Выпавший моноизопропиловый эфир 5,6-диметилцинхомероновой кислоты перекристаллизовывался вторично из изопропилового спирта; т. пл. 203°

Найдено %: N 6,26; 6,39
$C_{12}H_{15}O_4N$. Вычислено %: N 6,38

В литературе моноизопропиловый эфир 5,6-диметилцинхомероновой кислоты не описан.

2,3-Диметилпиридин. 5,6-Диметилцинхомероновая кислота декарбоксилировалась нагреванием с медной бронзой. 2,3-Диметилпиридин выделялся в виде пикрата, т. пл. 183°. Литературные данные (9), пикрат, т. пл. 183—184°.

2,5,6-Триметилцинхомероновая кислота. а) 10 *г* 2,4,5-триметилоксазола и 8,8 *г* малеинового ангидрида нагревались в бензольном растворе на кипящей водяной бане 5 час. Бензол декантировался, осадок промывался ацетоном, горячим диоксаном и водой, затем высушивался на воздухе. Выход 2, 5, 6-триметилцинхомероновой кислоты 9,8 *г* (52% от теорет.), т. пл. 234° (из подкисленной HCl воды). б) Смесь 5 *г* триметилоксазола, 5,4 *г* малеиновой кислоты и 5 *мл* бензола нагревалась до начала реакции и оставлялась на 12 час. Выход 2, 5, 6-триметилцинхомероновой кислоты 3 *г* (30% от теорет.); т. пл. 232°

Найдено %: N 6,56; 6,65
$C_{10}H_{11}O_4N$. Вычислено %: N 6,70

Ангидрид 2,5,6-триметилцинхомероновой кислоты получался по обычной методике; т. пл. 83° (из гексана)

Найдено %: N 7,42; 7,37
$C_{10}H_9O_3N$. Вычислено %: N 7,33

В литературе 2, 5, 6-триметилцинхомероновая кислота и ее ангидрид не описаны.

2-Метил-5,6-тетраметиленцинхомероновая (2-метил-5,6,7,8-тетрагидрохинолиндикарбоновая-3,4) кислота. 5 *г* (0,036 *мол*) 2-метил-4,5-тетраметиленоксазола и 3,6 *г* (0,036 *мол*) малеинового ангидрида нагревались в 10 *мл* абсолютного бензола на водяной бане. Продукт конденсации выпал через несколько минут. После обычной обработки получено 3 *г* 2-метил-

5,6-тетраметиленцинхомероновой кислоты (выход 35% от теорет.). После промывания кипящей водой, ацетоном и гексаном кислота представляет собой светло-кремовый порошок с т. пл. 220° (в запаянном капилляре)

Найдено %: N 5,97; 5,86
$C_{12}H_{13}O_4N$. Вычислено %: N 5,96

При проведении конденсации в эфирном растворе выход кислоты 25%.

Ангидрид 2-метил-5,6-тетраметиленцинхомероновой кислоты получался обычным способом; т. пл. 140—140,5° (из гексана)

Найдено %: C 65,95; 66,02; H 5,26; 5,23; N 6,65; 6,76
$C_{12}H_{11}O_3N$. Вычислено %: C 66,34; H 5,11; N 6,45

2-Метил-5,6-тетраметиленцинхомероновая кислота и ее ангидрид в литературе не описаны.

Автор приносит глубокую благодарность Б. А. Казанскому за проявленный им интерес и помощь при выполнении настоящей работы.

ВЫВОДЫ

1. Азотсодержащая сопряженная система C = C — N = C реагирует в условиях синтеза Дильса подобно обычным диеновым системам C = C — — C = C, образуя соответствующие производные пиридина.

2. Диеновой конденсацией гомологов оксазола с малеиновым ангидридом и малеиновой кислотой получены 2,6-диметилцинхомероновая кислота и не описанные ранее 2,5-диметилцинхомероновая, 5,6-диметилцинхомероновая, 2, 5, 6-триметилцинхомероновая и 2-метил-5,6-тетраметиленцинхомероновая кислоты.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
8.VI.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Fariña Pérez, Rev. Real. acad. cienc. exact. fis. y natur. Madrid 45, 371 (1951); Chem. Abstrs. 47, 2764 (1953).
2. H. R. Snyder, R. B. Hasbrouck, J. F. Richardson, J. Amer. Chem. Soc. 61, 3558 (1939).
3. O. Diels, K. Alder, Liebigs. Ann. Chem. 498, 5 (1932).
4. M. Lora Tamayo, F. Fariña, An. Real. soc. españ. fisica quim., Ser. B, 48, 89 (1952); Chem. Zbl. 1952, 6056.
5. A. Schönberg, A. Mostafa, J. Chem. Soc. 1943, 654.
6. R. Pummerer, H. Fiesselmann, Liebigs Ann. Chem. 544, 206 (1940).
7. O. Mumm, H. Hüneke, Ber. 50, 1568 (1917).
8. W. Koenigs, G. Happe, Ber. 36, 2907 (1903).
9. A. Lipp, E. Widmann, Liebigs Ann. Chem. 409, 141 (1915).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 3

Х. Д. ГЕОРГИЕВ и Б. А. КАЗАНСКИЙ

ДЕЗАЛКИЛИРОВАНИЕ АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ В ПРИСУТСТВИИ АЛЮМОСИЛИКАТНОГО КАТАЛИЗАТОРА

СООБЩЕНИЕ 1. КИНЕТИКА ДЕЗАЛКИЛИРОВАНИЯ МОНОАЛКИЛБЕНЗОЛОВ

Реакции каталитического крекинга углеводородов пока еще изучены недостаточно. Механизм этих реакций окончательно не выяснен, хотя накопленные до сих пор экспериментальные данные говорят о его ионном характере. Поэтому исследование поведения индивидуальных углеводородов разных классов в условиях каталитического крекинга представляет большой интерес как с теоретической, так и с практической точек зрения. В частности, вызывает интерес исследование контактных превращений индивидуальных алкилароматических углеводородов, обладающих рядом структурных особенностей, оказывающих вполне отчетливое влияние на их поведение в условиях каталитического крекинга.

В опубликованном нами кратком сообщении [1] даны основные результаты, полученные при исследовании контактных превращений ряда алкилароматических углеводородов и некоторых их производных в присутствии синтетического алюмосиликатного катализатора. В настоящей работе приводятся более подробно экспериментальные данные по изучению реакции дезалкилирования шести моноалкилбензолов, а именно: этил-, н. пропил-, изопропил-, н. бутил-, втор. бутил- и трет. бутилбензолов.

Исследование проводилось кинетическим методом в сравнимых для всех шести углеводородов условиях. Было выяснено, что в большом интервале температур и времен контакта реагирующих веществ с катализатором во всех случаях основной реакцией является отщепление алкильной группы от бензольного ядра с образованием бензола и олефина. Наряду с основной реакцией дезалкилирования имеют место и такие побочные реакции, как реакция перераспределения водорода, в результате которой в газе появляются наряду с непредельными и предельные углеводороды, реакция полимеризации, в результате которой образуются небольшие количества полимерных продуктов, предшествующих при разгонке бензольной фракции, реакция изомеризации, в результате которой происходит изменение в углеродном скелете отщепленной алкильной группы. Однако все эти побочные реакции касаются только газообразных продуктов крекинга моноалкилбензолов и имеют место в незначительной степени. Жидкий продукт крекинга исследованных углеводородов — бензол — настолько устойчив в изученных условиях, что практически не подвергается дальнейшим изменениям. Последнее обстоятельство сильно облегчает изучение кинетики крекинга моноалкилбензолов, которая хорошо описывается уравнением Фроста [2, 3], выведенным для мономолекулярных реакций, текущих в проточной системе и тормозящихся продуктами реакции:

$$V_0 \ln \frac{1}{1-y} = \alpha + \beta V_0 y,$$

где α и β — константы, зависящие от условий опыта, природы катализатора и реагирующих веществ; V_0 — объем исходного вещества, подаваемого в реакционное пространство в единицу времени; y — степень превращения исходного вещества.

Скорость дезалкилирования моноалкилбензолов, а также удельный вес побочных реакций зависят от условий опыта. При данной объемной скорости с повышением температуры увеличивается скорость дезалкилирования исходных углеводородов и возрастают количества бензола, кокса и газа. С повышением температуры в газе увеличивается содержание метана, по-видимому, в результате возрастания роли параллельных термических реакций распада; повышается содержание непредельных углеводородов, т. е. уменьшается роль реакции перераспределения водорода. Аналогичные изменения в продуктах крекинга моноалкилбензолов наблюдаются и при увеличении времени контакта последних с катализатором; количество побочных продуктов в газах зависит также и от строения алкильного радикала. В основном газообразные продукты крекинга моноалкилбензолов состоят из углеводородов, содержащих в молекулах столько же углеродных атомов, сколько их в соответствующей алкильной группе. Благодаря этому степень превращения исходных веществ можно определять как по выходу бензола, так и и по выходу газа, в расчете на соответствующий олефин. Оба способа определения приводят к одинаковым кинетическим характеристикам для реакции дезалкилирования и, следовательно, могут быть использованы с одинаковым успехом.

На основании полученных при различных температурах и различных объемных скоростях данных были вычислены кажущиеся константы скорости реакции дезалкилирования, а из них графическим методом — кажущиеся энергии активации, величины которых приведены в табл. 1.

Таблица 1

Наименование углеводорода	Температура опыта 490°; объемная скорость 1,60 час⁻¹		
	Глубина превращения в % от сырья	Кажущиеся константы скорости	$E_{каж}$ в *кал/моль*
Этилбензол	4,0	0,001	50 000
н. Пропилбензол	25,3	0,056	34 000
Изопропилбензол	74,9	0,780	17 500
н. Бутилбензол	28,1	0,110	33 000
втор. Бутилбензол	66,3	0,600	19 000
трет. Бутилбензол	92,5	2,300	12 700

Найденная нами кажущаяся энергия активации крекинга кумола хорошо совпадает с приводимой Топчиевой и Панченковым [4] величиной — 17 500 *кал/моль* — для той же реакции с подобным же синтетическим алюмосиликатным катализатором.

Данные табл. 1 показывают, что даже небольшие различия в электронодонорной природе алкильной группы заметно отражаются на скорости и энергии активации реакции дезалкилирования. Так, с удлинением боковой цепочки (этил-, н. пропил-, н. бутилбензолы), при прочих равных условиях, увеличивается скорость и уменьшается энергия активации крекинга моноалкибензолов. Структура боковой цепи, как это видно при сопоставлении данных для н. пропил- и изопропилбензолов, с одной стороны, и трех изомерных бутилбензолов, с другой стороны, оказывает, при прочих равных условиях, еще более значительное влияние на скорости и энергии активации крекинга моноалкилбензолов. Тот факт, что

и в условиях каталитического крекинга на алюмосиликатах проявляется такое характерное для моноалкилбензолов явление, связанное с их специфической электронной структурой, как влияние алкильного заместителя на реакцию дезалкилирования, можно рассматривать как довод в пользу ионного механизма каталитического дезалкилирования гомологов бензола.

Каталитические превращения моноалкилбензолов в присутствии алюмосиликатов существенным образом отличаются от термических превращений этих углеводородов, как по продуктам реакции крекинга, так и по механизму. Является общепринятым, что пиролиз алкилбензолов протекает по радикальному механизму и включает как первую фазу разрыв С—С-связи в боковой цепи с образованием метильного или другого алкильного радикала [5—7]. Крекинг моноалкилбензолов в присутствии алюмосиликатного катализатора, наоборот, протекает с разрывом связи $C_{ар}—C_{алиф}$ и, как подтверждается и полученными в настоящей работе данными, имеет ионный характер. Изопропилбензол, например, в условиях термического крекинга расщепляется по схеме:

Таблица 2

Наименование углеводорода	*E* крекинга в *кал/моль*	
	при термическом крекинге	при каталитическом крекинге
Этилбензол	63 000	50 000
н. Пропилбензол	57 500	34 000
Изопропилбензол	61 000	17 500
н. Бутилбензол	65 000	33 000
втор. Бутилбензол	—	19 000
трет. Бутилбензол	59 500	12 700

$$C_6H_5—CH(CH_3)_2 \rightarrow C_6H_5—\dot{C}H—CH_3 + \dot{C}H_3;$$

$$C_6H_5—\dot{C}H—CH_3 \rightarrow C_6H_5—CH=CH_2 + \dot{H},$$

а в условиях каталитического крекинга расщепление протекает по схеме:

$$C_6H_5—CH(CH_3)_2 + H^+A^- \xrightarrow[\text{катализатор}]{} C_6H_6 + \left[\overset{+}{C}H(CH_3)_2\ A^-\right] + H^+A^- + CH_2{=}CH—CH_3$$

На разницу в механизмах указывает и разница в значениях энергии активации каталитического и термического крекинга (табл. 2).

Высокая величина энергии активации каталитического крекинга этилбензола свидетельствует о том, что при изученных высоких температурах (490—550°) имеет место в определенной степени и термический крекинг. Это подтверждается и повышением по сравнению с крекингом других исследованных углеводородов содержанием метана (7—35%) и водорода (1—4%) в газе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были исследованы следующие углеводороды.

Этилбензол: т. кип. 136,1° (760 *мм*); n_D^{20} 1,4960; d_4^{20} 0,8670; найдено *MR* 35,78; вычислено *MR* 35,54. Отобранная из промышленного алкилата этилбензольная фракция (400 *мл*, т. кип. 135—137°) очищалась кипячением в течение 3 час. с металлическим натрием, затем перегонялась из колбы Фаворского и повторно фракционировалась на колонке эффективностью в 76 теоретических тарелок.

н. Пропилбензол: т. кип. 76,9°(50 *мм*); n_D^{20} 1,4920; n_4^{20} 0,8618; найдено *MR* 40,46; вычислено *MR* 40,16; синтезировался из магнийхлорбензола (1 моль) и диэтилсульфата (2 моля) [8]. Отогнанная на колонке эффективностью в 36 теоретических тарелок фракция с т. кип. 155—160° (760 *мм*), выход 73,3% от теорет., повторно ректифицировалась на колонке эффективностью в 76 теоретических тарелок.

Изопропилбензол: т. кип. 152,5° (760 *мм*); n_D^{20} 1,4915; d_4^{20} 0,8625; найдено *MR* 40,39; вычислено *MR* 40,16. Выделенная из технического алкилата кумольная фракция с т. кип. 149—153° (760 *мм*) кипятилась в течение 3 час. над металлическим натрием, затем отгонялась из колбы Фаворского и перегонялась на колонке эффективностью в 36 теоретических тарелок.

н. Бутилбензол: т. кип. 97,0° (500 *мм*); n_D^{20} 1,4900; d_4^{20} 0,8602; найдено *MR* 45,10; вычислено *MR* 44,78; для его синтеза применялась реакция Вюрца—Фиттига [9]: при температуре 15—20° к 161 *г* (7 г-атом) натрия в виде проволоки в 500 *мл* абсолютного эфира прибавлялись бромистый н. бутил (411 *г*; 3 моля) и бромбензол (471 *г*; 3 моля). Отогнанная на колонке эффективностью в 36 теоретических тарелок фракция с т. кип. 96—99° (50 *мм*), выход 272 *г*, или 67,6% от теорет., повторно ректифицировалась на колонке эффективностью в 76 теоретических тарелок.

втор. Бутилбензол: т. кип. 82,3° (40 *мм*); n_D^{20} 1,4901; d_4^{20} 0,8601; найдено *MR* 45,11; вычислено *MR* 44,78 *. втор. Бутилбензол в количестве 215 *мл* кипятился в течение 3 час. над металлическим натрием, затем перегонялся в вакууме из колбы Фаворского и повторно ректифицировался на колонке эффективностью в 76 теоретических тарелок.

трет. Бутилбензол: т. кип. 84,8° (50 *мм*); n_D^{20} 1,4926; d_4^{20} 0,8668; найдено *MR* 44,95; вычислено *MR* 44,76. Получался алкилированием бензола (2000 *г*) изобутиловым спиртом (400 *г*) в присутствии 30%-ного олеума при поддержании температуры в реакционной смеси ~ 0° [10—12]. Фракция, кипящая выше 150° (выход 327 *г*), ректифицировалась на колонке эффективностью в 36 теоретических тарелок. При этом наряду с моно-трет. бутилбензолом был выделен и *p*-ди-трет. бутилбензол (т. пл. 77—78°).

Константы исходных углеводородов хорошо согласуются с константами, приведенными для тех же углеводородов в справочнике Россини [13].

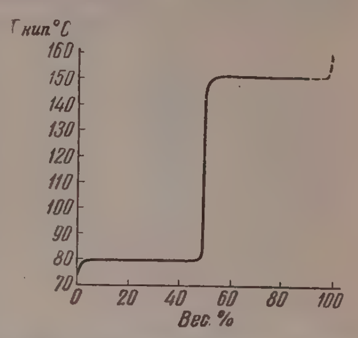
Контактом служил промышленный алюмосиликатный катализатор типа Гудри в количестве 10 *мл* для каждого опыта, сформированный в виде цилиндриков (4 × 4 *мм*). Состав катализатора был следующим: SiO_2 86,91%; Al_2O_3 10,65%; MgO 0,7%; окиси Fe, Pb, Zn 1,74%; его удельная поверхность по данным адсорбции паров бензола при 20° равнялась 235 $м^2/г$.

Активность катализатора устанавливалась по выходу бензола в опыте с кумолом при 450° и объемной скорости 1,60 час$^{-1}$ или по скорости выделения пропилена в том же опыте. Характеристики активности по бензолу и по пропилену совпадали. После каждого опыта катализатор регенерировался воздухом, активность его полностью восстанавливалась. Несмотря на это, каждый углеводород исследовался на новой порции катализатора после стабилизации ее активности.

Опыты проводились на лабораторной установке в проточной системе, при температурах 370, 410, 450 и 490° и объемных скоростях 0,80, 1,60, 3,12, 4,00 объемов жидкого вещества на один объем катализатора в час. В случае особенно быстро или особенно медленно реагирующих углеводородов приходилось делать отклонения как в сторону более низких (трет. бутилбензол), так и в сторону более высоких температур (этил- и н. пропилбензолы).

* Препарат был получен из Института синтетических спиртов (НИИС

Реакция осуществлялась в кварцевой трубке длиной 100 *см* и диаметром 2 *см*, в которой находились слой кварцевых бус, слой катализатора и снова слой кварцевых бус. Трубка была помещена внутри трубчатой электропечи с терморегулятором. Температура реакции контролировалась термопарой, помещенной в центре слоя катализатора, и поддерживалась с точностью $\pm 1°$. Подача жидкого вещества в реактор была автоматизирована и происходила с постоянной скоростью. Жидкие продукты реакции конденсировались в холодильнике, а газообразные поступали в цилиндр газометра Патрикеева, замерявший объем выделившегося газа при постоянном давлении, поддерживаемом автоматически фотодатчиком с точностью $\pm$ 1 *мм*. До и после каждого опыта система продувалась сухим азотом. Опыт начинался после установления постоянного режима в системе и длился 1 час.



Фиг. 1. Кривая разгонки катализата кумола (490°; объемная скорость 3,12 час$^{-1}$)

Жидкий конденсат разгонялся на колонке эффективностью в 36 теоретических тарелок. Кривые разгонки и константы отдельных фракций показывают, что катализат во всех случаях состоял главным образом из бензола и непрореагировавшего исходного углеводорода. На фиг. 1 в качестве примера приводится кривая разгонки катализата, полученного при крекинге кумола (температура 490°; объемная скорость 3,12 час$^{-1}$). Результаты разгонки по фракциям даны в табл. 3.

Газообразные продукты сжижались и ректифицировались на приборах «ЦИАТИМ 51-У» 1954 или «ЦИАТИМ-52» 1954. Отдельные фракции газа анализировались поглотительным методом и сжиганием на газоанализаторе системы ВТИ.

Таблица 3

Фракции	Т. кип. в °С при 760 *мм*	n_D^{20}	Вес фракции в *г*	Вес. фракции в % от катализата
I	75,0—78,0	1,4836	0,60	2,9
	78,0—79,0	1,4942		
II	79,0—80,0	1,5000	9,47	44,9
	80,0	1,5016		
	80,0—85,0	1,5010		
III	85,0—146,0	1,4950	8,62	40,9
	146,0—151,5	1,4920		
	151,5	1,4914		
IV	Остаток	1,5058	2,39	11,3

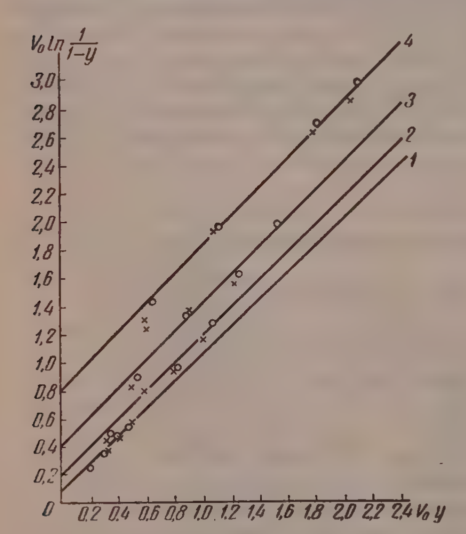
Для иллюстрации в табл. 4 приведены данные по составу газов крекинга всех моноалкилбензолов при одной температуре и объемной скорости (1,60 час$^{-1}$).

При обработке экспериментальных данных по уравнению Фроста величины констант α и β определялись графически, для чего по оси абсцисс откладывались $V_0 y$, а по оси ординат $V_0 \ln \frac{1}{1-y}$. Кинетика дезалкилирования исследованных углеводородов описывается данным уравнением, поэтому точки для отдельных опытов ложились на прямую. Величина коэффициента α определялась по отрезку, отсекаемому данной пря-

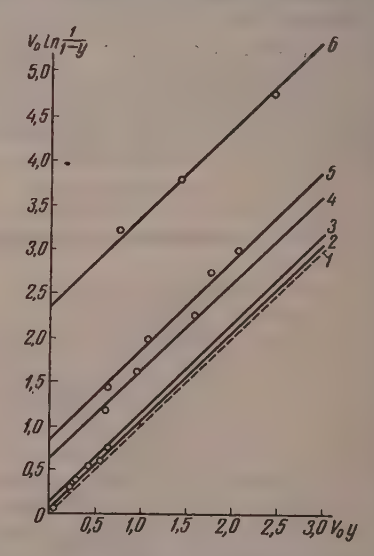
Таблица 4

Углеводород	$C_2H_5—C_6H_5$	n-$C_3H_7 \cdot C_6H_5$	i-$C_3H_7 \cdot C_6H_5$	$C_4H_9—C_6H_5$		
				n-C_4H_9	втор. C_4H_9	трет. C_4H_9
Температура в °C	490	490	410	410	410	410
H_2	1,00	0,20	0,06	0,03	0,03	0,01
CH_4	12,80	1,10	0,6	0,2	0,11	0,13
C_2H_4	33,70	1,30	0,6	0,8	0,19	0,01
C_2H_6	34,70	1,20	1,5	0,5	0,20	0,10
C_3H_6	1,70	82,00	88,9	1,8	0,23	0,15
C_3H_8	3,40	9,70	3,5	1,6	0,61	0,90
i-C_4H_8	1,00	1,80	2,8	15,0	9,45	73,70
n-C_4H_8	7,70	1,80		27,8	85,12	25,00
C_4H_{10}	4,00	0,90	2,1	52,3	4,06	
	100,00	100,00	100,00	10,00	100,00	20,00

мой на оси ординат, а величина коэффициента β — как тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс. Величина β обыкновенно равнялась единице, а при этом условии величина α выражает кажущуюся константу скорости. Постоянство величины коэффициента β для крекинга кумола при всех температурах позволило нам при изучении крекинга остальных алкил-



Фиг. 2. Кинетика крекинга кумола:
1 — при 370°; *2* — при 410°; *3* — при 450°; *4* — при 490° (○ — по выходу бензола; × — по выходу пропилена)



Фиг. 3. Кинетика крекинга этилбензола (*1*); н.пропилбензола (*2*); н. бутилбензола (*3*); втор. бутилбензола (*4*); изопропилбензола (*5*); трет. бутилбензола (*6*)

бензолов наклон некоторых прямых определять только по одной точке. Конечно, этот прием является приблизительным, но он оправдан результатами, полученными при изучении кинетики других углеводородов. Данные по дезалкилированию кумола сведены в табл. 5 и показаны на фиг. 2; данные для остальных моноалкилбензолов приводятся в табл. 6 и на фиг. 3.

Таблица 5

Кинетические характеристики крекинга кумола

E=17500 *кал/моль* (коэффициенты β для всех температур найдены равными единице: $y = \frac{\text{число молей бензола}}{\text{число молей кумола}}$)

Температура в °C	V_0	y	α	Температура в °C	V_0	y	α
370	0,80 1,60 3,12 4,00	0,268 0,200 0,125 0,122	0,075	450	0,80 1,60 3,12 4,00	0,678 0,571 0,402 0,380	0,39
410	0,80 1,60 3,12 4,00	0,464 0,393 0,263 0,268	0,18	490	0,80 1,60 3,12 4,00	0,839 0,714 0,578 0,522	0,78

Таблица 6

Кинетические характеристики крекинга этил-, н. пропил-, н. бутил-, втор. бутил и трет. бутилбензолов

$\left(\beta=1;\ y = \frac{\text{число молей бензола}}{\text{число молей исходн. углеводорода}}\right)$

Наименование углеводорода	Температура в °C	V_0	y	α
Этилбензол	490 510 530 550 550 550	1,60 1,60 1,60 0,80 1,60 3,12	0,25 0,049 0,094 0,197 0,148 0,081	0,001 0,003 0,007 0,010
н. Пропилбензол	450 470 490 490 490 510	1,60 1,60 0,80 1,60 3,12 1,60	0,159 0,194 0,318 0,236 0,184 0,279	0,015 0,032 0,056 0,082
н. Бутилбензол	370 410 450 490 490 490	1,60 1,60 1,60 0,80 1,60 3,12	0,025 0,071 0,192 0,382 0,288 0,213	0,003 0,010 0,040 0,110
втор. Бутилбензол	370 410 450 490 490 490	1,60 1,60 1,60 0,80 1,60 3,12	0,218 0,362 0,503 0,774 0,609 0,512	0,06 0,15 0,35 0,60
трет. Бутилбензол	330 370 410 450 490 490 490	1,60 1,60 1,60 1,60 0,80 1,60 3,12	0,331 0,546 0,675 0,800 0,981 0,906 0,782	0,21 0,40 0,75 1,30 2,30

ВЫВОДЫ

1. Исследованы реакции крекинга этил-, н.пропил-, изопропил-, н. бутил-, втор. бутил- и трет. бутилбензолов на алюмосиликатном катализаторе типа Гудри.

2. При объемных скоростях от 0,80 до 4,00 час$^{-1}$ и температурах от 330 до 490° (для этилбензола от 490 до 550°) основной реакцией для исследованных моноалкилбензолов является отщепление алкильной группы с образованием бензола и соответствующего алкильной группе олефина. Реакции перераспределения водорода, изомеризации и полимеризации имеют место в незначительной степени и затрагивают только продукты распада карбониевого иона алкильной группы.

3. В указанных условиях кинетика дезалкилирования моноалкилбензолов подчиняется уравнению Фроста.

4. На основании кинетических данных определены кажущиеся энергии активации крекинга исследуемых моноалкилбензолов: этилбензола (50 000 *кал/моль*), н. пропилбензола (34 000 *кал/моль*), н. бутилбензола (33 000 *кал/моль*), втор. бутилбензола (19 000 *кал/моль*), изопропилбензола (17 500 *кал/моль*) и трет. бутилбензола (12 700 *кал/моль*).

5. На глубину и скорость крекинга моноалкилбензолов определенное влияние оказывает длина и структура боковой цепи, что может рассматриваться как подтверждение ионного характера реакции дезалкилирования гомологов бензола на алюмосиликатах.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
9. VII. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Казанский и Х. Д. Георгиев, Докл. АН СССР 116, № 1, 85 (1957).
2. А. В. Фрост, Вестн. МГУ, № 3—4, 111 (1946).
3. Т. В. Антипина и А. В. Фрост, Успехи химии 19, 342 (1950).
4. К. В. Топчиева и Г. М. Панченков, Вестн. МГУ 11, 153 (1948).
5. C. H. Leigh, M. Szwarz, J. Chem. Phys. 20, 407 (1952); там же 20, 844 (1952).
6. Shizu Tomura, Repts. Sci Research Inst. (Tokyo) 25, 256 (1949); Chem. Abstrs. 1951, 6592c.
7. Eiichi Ibuki, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. 71, 14 (1950); Chem. Abstrs. 1951, 7025c.
8. Сб. «Синтезы органических препаратов», 1, ИЛ, М., 1949.
9. Сб. «Синтезы органических препаратов» 3, ИЛ, М., 1952.
10. M. A. Verley, Bull. Soc. chim France (3), 19, 72 (1898).
11. M. E. Boedtker, Bull. Soc. chim. France (3), 31, 966 (1904).
12. M. Schram, Monatsch. 9, 615.
13. F. Rossini и др., Selected Physical a. Thermodynamic Properties of Hydrocarbons a. Related Compounds, N. Y., 1953.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 3

Х. Д. ГЕОРГИЕВ и Б. А. КАЗАНСКИЙ

ДЕЗАЛКИЛИРОВАНИЕ АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ В ПРИСУТСТВИИ АЛЮМОСИЛИКАТНОГО КАТАЛИЗАТОРА

СООБЩЕНИЕ 2. КИНЕТИКА ДЕЗАЛКИЛИРОВАНИЯ ДИАЛКИЛБЕНЗОЛОВ

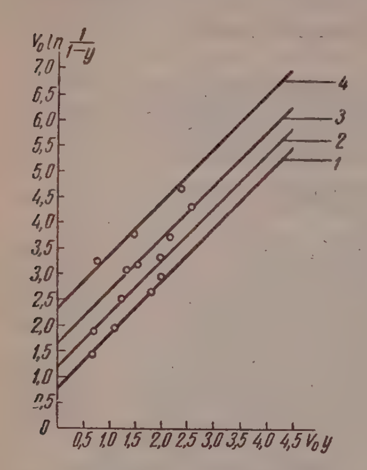
Контактные превращения диалкилбензолов были исследованы на примере трех изомерных цимолов и *p*-диизопропилбензола. Из литературных данных [1—5] известно, что при крекинге цимолов основной реакцией является отщепление изопропильной группы с образованием толуола и пропилена. При этом было обнаружено, что на глубину реакции дезалкилирования при прочих равных условиях вполне отчетливое влияние оказывает положение метильной группы по отношению к изопропильной группе. По данным Молдавского и Бездель [2], глубина распада *o*-, *m*- и *p*-цимолов при 410° на активированном природном алюмосиликате — гумбрине — была соответственно следующая: 67, 45 и 56%. Последний факт представляет интерес с точки зрения выяснения механизма реакций крекинга углеводородов на алюмосиликатных катализаторах. Если в условиях каталитического крекинга на алюмосиликатах оставалось бы в силе такое характерное для бензольного ядра явление, связанное с его специфичной электронной структурой, как явление ориентации, то это было бы существенным доводом в пользу ионного механизма крекинга углеводородов в присутствии алюмосиликатных катализаторов. Влияние положения второго заместителя в бензольном ядре на глубину реакции дезалкилирования цимолов установлено только качественно, в единичных опытах; поэтому оно нуждается в дальнейшем подтверждении и изучении.

С этой целью нами было предпринято исследование поведения трех изомерных цимолов в условиях каталитического крекинга на синтетическом алюмосиликатном катализаторе. Подробное изучение реакции крекинга вышеуказанных индивидуальных углеводородов имеет также и самостоятельное значение с точки зрения теории и практики каталитического крекинга. Исследование проводилось кинетическим методом, на лабораторной установке в проточной системе, при сравнимых условиях: с одинаковым объемом катализатора (10 *мл*), при одних и тех же температурах (330, 370, 410, 450, 490°) и объемных скоростях (0,80; 1,60; 1,98; 3,12; 4,00 час$^{-1}$). Продолжительность каждого опыта составляла 60 мин. Методика проведения опытов и исследования продуктов реакции была такая же, как и при изучении реакции крекинга моноалкилбензолов [6—7].

При исследовании контактных превращений *o*-, *m*- и *p*-цимолов в указанных условиях было установлено, что во всех случаях основной реакцией является отщепление изопропильной группы с образованием толуола и пропилена. Отсутствие кумола и бензола в катализате указывает на то, что при крекинге цимолов не происходит отрыва метильной группы. Небольшое количество метана в газе является, по-видимому, продуктом вторичных реакций, которые претерпевает отщепленный изопропильный

радикал в реакционной зоне. Это подтверждается и тем фактом, что приблизительно такое же количество метана образуется при соответствующих опытах с изопропилбензолом, в молекуле которого нет метильной группы.

Наряду с основной реакцией отщепления изопропильной группы имеют место и реакции перераспределения водорода, полимеризации и изомеризации, но они, как и в случае крекинга моноалкилбензолов, протекают в незначительной степени и касаются только отщепленной изопропильной группы.



Фиг. 1. Кинетика крекинга изопропилбензола (*1*); *m*-цимола (*2*); *p*-цимола (*3*); *o*-цимола (*4*) при 490°

Толуол в изученных условиях практически не подвергается дальнейшим изменениям, и его можно считать конечным продуктом реакции крекинга цимолов.

Кинетика дезалкилирования цимолов хорошо описывается уравнением Фроста [8, 9], выведенным для мономолекулярных реакций, протекающих в проточной системе и тормозящихся продуктами превращения

$$V_0 \ln \frac{1}{1-y} = \alpha + \beta V_0 y,$$

где α и β — константы, зависящие от условий опыта, природы катализатора и реагирующих веществ; V_0 — объемная скорость подачи вещества на катализатор; y — степень превращения.

На основании полученных данных при различных температурах и различных временах контакта реагирующих веществ с катализатором были вычислены кажущиеся константы скорости реакций дезалкилирования цимолов, а из них графическим методом — кажущиеся энергии активации, величины которых приведены в табл. 1. Там же для сравнения даются и данные по дезалкилированию изопропилбензола (см. также фиг. 1).

В литературе [4] приведена кажущаяся энергия активации распада *p*-цимола в присутствии активированной глины, равная 10 200 *кал/моль*. Разницу в энергиях активации можно отнести за счет различных катализаторов.

Из данных табл. 1 видно, что при замене атома водорода в молекуле кумола на метильную группу увеличивается скорость реакции и уменьшается

Таблица 1

Наименование углеводорода	Температура опыта 490°; объемная скорость 1,60 час$^{-1}$		$E_{\text{каж.}}$ в *кал/моль*
	глубина превращения в вес. % от сырья	кажущиеся константы скорости	
Изопропилбензол	74,9	0,780	17 500
o-Цимол	92,7	2,350	12 000
m-Цимол	78,7	1,200	14 000
p-Цимол	85,6	1,650	13 000

энергия активации отщепления изопропильной группы от бензольного ядра; при этом влияние метильной группы зависит от ее положения по отношению к изопропильной группе. Из трех изомерных цимолов легче всех дезалкилируется *o*-цимол, труднее — *p*-цимол и наиболее трудно —

m-цимол. Это, несомненно, связано с влиянием метильной группы, осуществляемым через бензольное кольцо, так как все остальные факторы остаются неизменными. Метильный заместитель как ориентант первого рода повышает электронную плотность бензольного ядра вообще и, в частности, в орта- и пара-положениях по отношению к метилу. Следовательно, возрастает величина отрицательного заряда атома углерода, с которым связана изопропильная группа. При этом отрицательный заряд атома углерода будет больше в молекуле *o*-цимола, меньше — в молекуле *p*-цимола и менее всего — в молекуле *m*-цимола. Этим можно объяснить снижение энергии активации отщепления изопропильной группы в цимолах по сравнению с кумолом и разницу в энергиях активации дезалкилирования трех изомеров.

Различное влияние метильной группы на скорость отщепления изопропильной группы в зависимости от взаимного расположения обеих групп друг относительно друга (орто-, мета-, пара-расположения) и в условиях каталитического крекинга цимолов является, по нашему мнению, существенным доводом в пользу ионного механизма крекинга углеводородов в присутствии алюмосиликатных катализаторов. В согласии с изложенными теоретическими соображениями и экспериментальными данными, механизм реакции дезалкилирования цимолов в присутствии алюмосиликатных катализаторов нам представляется следующим образом:

$$H_3C{-}C_6H_4{-}CH(CH_3)_2 + H^+A^- \longrightarrow C_6H_6 + \left[\overset{+}{C}H(CH_3)_2\ A^-\right]_{\text{катализатор}} \rightarrow CH_2{=}CH{-}CH_3 + H^+A^-$$

По данным Шварца [10] пиролиз *p*-цимола имеет радикальный характер и протекает по следующей схеме:

$$CH_3 - C_6H_4 - CH(CH_3)_2 \rightarrow CH_3 - C_6H_4 - \dot{C}H - CH_3 + \dot{C}H_3$$

$$CH_3 - C_6H_4 - \dot{C}H - CH_3 \rightarrow CH_3 - C_6H_4 - CH = CH_2 + \dot{H}$$

Энергия активации разрыва С—С-связи в боковой цепи при пиролизе *p*-цимола составляла 60 000 *кал/моль* или она в 4,5 раза больше энергии активации каталитического крекинга того же углеводорода. Следовательно, контактные превращения цимолов в присутствии алюмосиликатных катализаторов резко отличаются от термических превращений тех же углеводородов как по продуктам реакции, так и по механизму.

Таблица 2

Результаты разгонки катализата в % от сырья	Объемная скорость 1,60 час$^{-1}$		
	410°	450°	490°
Бензольная фракция	9,4	19,0	28,3
Кумольная фракция	36,6	31,1	24,4
p-Диизопропилбензольная фракция	26,2	14,2	5,5

Особый интерес представляет реакция дезалкилирования *p*-диизопропилбензола, впервые подвергавшегося исследованию в условиях каталитического крекинга. В молекуле *p*-диизопропилбензола имеются две равноценные изопропильные группы. Из результатов исследования крекинга кумола и трех изомерных цимолов видно, что в условиях каталитического крекинга на алюмосиликатах изопропильная группа легко отщепляется от бензольного ядра. Отсюда следует, что если молекула *p*-диизопропилбензола при адсорбции на поверхности катализатора могла

бы физически расположиться так, чтобы обе изопропильные группы попали на активные центры катализатора, то можно было бы ожидать их одновременного отрыва. Тогда в катализате получился бы только бензол. Опыты показали, что продуктом крекинга *p*-диизопропилбензола является не только бензол, но и кумол (табл. 2).

При этом, как видно из данных табл. 2, количество кумола значительно превышает количество бензола при температуре 410°. С повышением температуры от 410 до 490° количество непрореагировавшего *p*-диизопропилбензола уменьшается, уменьшается и количество кумола, а количество бензола возрастает.

По-видимому, эта реакция протекает по типу консекутивных с образованием промежуточного соединения — кумола, который потом, находясь еще в реакционной зоне, дезалкилируется до бензола. Несомненно, однако, что реакция дезалкилирования *p*-диизопропилбензола заслуживает более подробного исследования, так как это позволило бы разобраться в механизме последовательных химических реакций, имеющих большое распространение при крекинге углеводородов на алюмосиликатных катализаторах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Физические константы и методы получения исходных углеводородов были следующими.

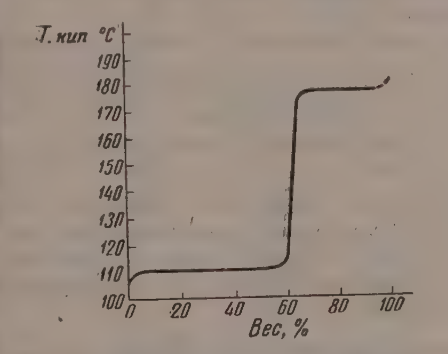
o-Цимол: т. кип. 93,0° (50 *мм*); n_D^{20} 1,5013; d_4^{20} 0,8799; найдено *MR* 44,85; вычислено *MR* 44,78. Синтезировался по схеме, предложенной Сабатье [11] и Эйзенлором [12]. По методике Бигелова [13] из 321 *г* *o*-толуидина (3 опыта по 107 *г* толуидина в каждом) получили 209 *г* *o*-бромтолуола: т. кип. 69—70° (15 *мм*); n_D^{20} 1,5585; выход 40,7% от теорет. Применяя реакцию Гриньяра, из этого количества бромида и 140 *г* ацетона получили 117,5 *г* диметил-(*o*-толил)карбинола, что составляет 64,1% от теорет. Дегидратация третичного спирта щавелевой кислотой дала 71,1 *г* соответствующего *o*-метилизопропенилбензола (т. кип. 54,5—55° (10 *мм*); n_D^{20} 1,5182; выход 93,1% от теорет.), который гидрировался при атмосферном давлении на холоду в этиловом спирте с никелем Ренея до насыщения водородом двойной связи в боковой цепи. Спирт отгонялся с ректификационной колонкой. Углеводородная часть сушилась хлористым кальцием и перегонялась из колбы Кляйзена. Фракция с т. кип. 93—94° (52—53 *мм*) и n_D^{20} 1,5026, затем ректифицировалась на колонке с эффективностью в 76 теоретических тарелок в вакууме при давлении 50 *мм*.

m-Цимол: т. кип. 90,0° (50 *мм*); n_D^{20} 1,4930; d_4^{20} 0,8608; найдено *MR* 45,30; вычислено *MR* 44,78. Синтезировался из изопропилбромида (492 *г*) и толуола (1843 *г*) в присутствии хлористого алюминия (27 *г*) по Фриделю-Крафтсу [14]. Фракция с т. кип. выше 150° разгонялась на колонке с эффективностью в 76 теоретических тарелок в вакууме при давлении 50 *мм*. Выход *m*-цимольной фракции, кипящей в температурном интервале 89—93° (50 *мм*), составлял 216 *г*, или 40,2% от теорет. Фракция очищалась путем многократной кристаллизации при температуре —65—66° и отсасывания невыкристаллизовавшейся при этой температуре жидкости при помощи специального прибора. Затем углеводород кипятили над металлическим натрием, отгоняли в вакууме из колбы Фаворского и подвергали повторной разгонке на колонке с эффективностью в 76 теоретических тарелок.

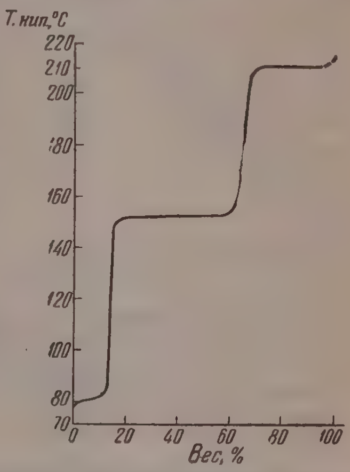
p-Цимол: т. кип. 91,3 (50 *мм*); n_D^{20} 1,4911; d_4^{20} 0,8570; найдено *MR* 45,35; вычислено *MR* 44,78. *p*-Цимол был выделен из «сульфитного масла», полученного при сульфитном методе обработки древесины. Выделение *p*-цимола из этого масла включает нейтрализацию, удаление непредельных углеводородов и четкую ректификацию [15]. Освобожденная от непредель-

ных углеводородов фракция с т. кип. 90—92° (51 *мм*) в количестве 500 *мл* ректифицировалась на колонке с эффективностью в 76 теоретических тарелок в вакууме при давлении 50 *мм*.

p-Диизопропилбензол: т. кип. 120,0° (50 *мм*); n_D^{20} 1,4901; d_4^{20} 0,8573; найдено *MR* 54,74; вычислено *MR* 54,01. Синтезировался алкилированием бензола (541 *г*) изопропиловым спиртом (830 *г*) в присутствии 4320 *мл* 80%-ной серной кислоты [16]. Выход смеси моно- и диизопропилбензолов 721,74 *г*. Смесь разгонялась в вакууме при давлении 50 *мм* на колонке эффективностью в 76 теоретических тарелок. Фракция с т. кип. 118—119° (50 *мм*) очищалась многократной кристаллизацией при температуре —35—40° и отсасывании невыкристаллизовавшейся при этой температуре жидкости, затем кипятилась с металлическим натрием и повторно фракционировалась на колонке эффективностью в 76 теоретических тарелок.



Фиг. 2. Кривая разгонки катализата *p*-цимола (490°); объемная скорость 3,12 час$^{-1}$



Фиг. 3. Кривая разгонки катализата *p*-диизопропилбензола (490°); объемная скорость 1,60 час$^{-1}$

Константы приготовленных нами углеводородов хорошо согласуются с лучшими литературными данными [17, 18].

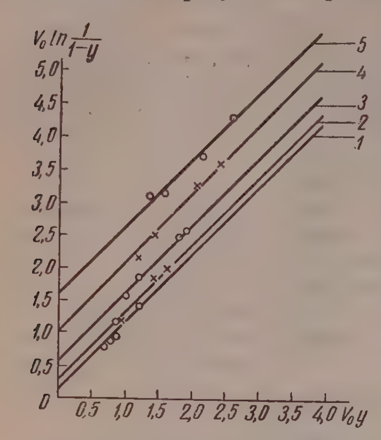
Таблица 3

Фракция	Т. кип. в °С при 760 *мм*	n_D^{20}	Вес фракции в *г*	Выход фракции в % от катализата
I	105,5—108,0	1,4832	0,70	3,5
	108,0—110,5	1,4956		
II	110,5	1,4970	11,79	58,0
	110,5—140,0	1,4960		
III	140,0—177,0	1,4932		
	177,0	1,4920	6,69	32,9
IV	Остаток	1,5056	1,14	5,6

Разгонкой жидкого конденсата из каждого опыта на колонке эффективностью в 36 теоретических тарелок было установлено, что катализат цимолов состоит главным образом из толуола и непрореагировавшего исходного углеводорода. Это может быть проиллюстрировано результатами разгонки катализата, полученного из опыта с *p*-цимолом при температуре 490° и объемной скорости 3, 12 час$^{-1}$ (данные табл. 3 и кривая разгонки, изображенной на фиг. 2).

На фиг. 3 приводится кривая разгонки катализата, полученного из *p*-диизопропилбензола при 410° и объемной скорости 1,60 час$^{-1}$, а в табл. 4 даны результаты разгонки по фракциям.

В фракции I наряду с бензолом, который представляет главную массу катализата, имеется небольшая примесь продуктов полимеризации пропилена. Фракция II, как это видно из соответствующих температур кипения и показателей преломления, является бензольной, III — кумольной, а IV — *p*-диизопропилбензольной. В остатке имеется наряду с *p*-диизопропилбензолом и более высококипящая примесь.



Фиг. 4. Кинетика крекинга *p*-цимола при 330° (*1*); 370° (*2*); 410° (*3*); 450° (*4*); 490° (*5*) и объемная скорость 1,98 час$^{-1}$:

О — по выходу толуола; × — по выходу пропилена

Основной составной частью газообразных продуктов являются C_3-углеводороды (табл. 5). С повышением температуры и увеличением времени контакта реагирующего углеводорода с катализатором содержание C_3-углеводородов уменьшается в незначительной степени, а содержание метана, C_2- и C_4-углеводородов возрастает.

Таблица 4

Фракция	Т. кип. в °С при 760 *мм*	n_D^{20}	Вес фракции в *г*	Вес. % фракции от катализата
I	76,0—79,0	1,4720	0,12	1,2
II	79,0—80,0	1,4914	1,18	11,9
	80,0	1,5000		
	80,0—86,0	1,4965		
III	86,0—152,0	1,4930	5,03	50,5
	152,0	1,4913		
	152,0—165,0	1,4910		
IV	165,0—210,0	1,4908	3,20	32,1
	210,0	1,4902		
V	Остаток	1,5140	0,43	4,3

Таблица 5

Компоненты газа в объемн.%	*o*-Цимол	*m*-Цимол	*p*-Цимол	*p*-Диизопропилбензол
	Температура в °С (объемная скорость в час$^{-1}$)			
	490 (3,12)	490 (3,12)	490 (3,12)	490 (1,60)
H_2	1,0	1,1	0,5	0,6
CH_4	2,4	2,3	3,7	2,4
C_2H_4	0,2	0,2	1,2	0,08
C_2H_6	0,1	0,3	0,4	0,02
C_3H_6	91,4	89,4	91,8	90,9
C_3H_8	3,1	6,2	1,6	2,2
i-C_4H_8	0,8	0,3	0,2	1,6
n-C_4H_8	0,8		0,4	1,6
C_4H_{10}	0,2	0,2	0,2	0,6
	100,0	100,0	100,0	100,0

Кинетические данные по дезалкилированию *o*-, *m*- и *p*-цимолов, рассчитанные по уравнению Фроста, сведены в табл. 6—8, и кинетика крекинга *p*-цимола представлена на фиг. 4. Из фиг. 4 видно, что величина $V_0 \ln \frac{1}{1-y}$ линейно меняется в зависимости от $V_0 y$; точки хорошо ложатся на прямые, идущие под наклоном в 45° параллельно друг другу, для разных температур. То же наблюдается и для *o*- и *m*-цимолов.

Таблица 6

Кинетические характеристики крекинга *p*-цимола

$\left(E = 13\,000\ кал/моль;\ \beta = 1;\ y = \frac{\text{число молей толуола}}{\text{число молей } p\text{-цимола}}\right)$

Температура в °С	V_0	y	α
330	1,60	0,420	0,15
	1,98	0,346	
	3,12	0,279	
	4,00	0,309	
370	1,60	0,532	0,30
	1,98	0,464	
	3,12	0,447	
	4,00	0,401	
410	1,60	0,633	0,60
	1,98	0,613	
	3,12	0,557	
	4,00	0,481	
450	1,60	0,740	1,00
	1,98	0,721	
	3,12	0,653	
	4,00	0,596	
490	1,60	0,855	1,60
	1,98	0,794	
	3,12	0,694	
	4,00	0,658	

Таблица 7

Кинетические характеристики крекинга *o*-цимола

$\left(E = 12\,000\ кал/моль;\ \beta = 1;\ y = \frac{\text{число молей толуола}}{\text{число молей } o\text{-цимола}}\right)$

Температура в °С	V_0	y	α
370	1,60	0,598	0,50
410	1,60	0,683	0,80
450	1,60	0,807	1,35
490	0,80	0,983	
	1,60	0,906	2,35
	3,12	0,775	

Таблица 8

Кинетические характеристики крекинга *m*-цимола

$\left(E = 14\,000\ кал/моль;\ \beta = 1;\ y = \frac{\text{молей толуола}}{\text{молей } m\text{-цимола}}\right)$

Температура в °С	V_0	y	α
370	1,60	0,421	0,20
410	1,60	0,583	0,40
450	1,60	0,699	0,75
	0,80	0,910	
490	1,60	0,761	1,20
	3,12	0,661	

ВЫВОДЫ

1. Основной реакцией крекинга трех изомерных цимолов и *p*-диизопропилбензола является отщепление изопропильной группы от бензольного ядра с образованием толуола — при крекинге цимолов, бензола и кумола — при крекинге *p*-диизопропилбензола. Реакция дезалкилирования *p*-диизопропилбензола, по-видимому, протекает последовательно с образованием промежуточного соединения — кумола, который потом дезалкилируется до бензола. Реакция перераспределения водорода, изомеризации и полимеризации имеют место в незначительной степени и затрагивают только продукты распада отщепленной изопропильной группы.

2. Кажущиеся величины энергии активации составляют для *o*-цимола 12000 *кал/моль*, для *m*-цимола—14 000 *кал/моль*, для *p*-цимола 13 000 *кал/моль*.

3. При замене атома водорода в молекуле кумола на метильную группу энергия активации отщепления изопропильной группы уменьшается от 17 500 до 12 000—14 000 *кал/моль* в зависимости от взаимного расположения обеих алкильных групп. Наличие в условиях каталитического крекинга такого эффекта, связанного с различным изменением электронной плотности в бензольном ядре в зависимости от природы и положения метильной группы, может рассматриваться как подтверждение ионного характера каталитических реакций углеводородов на алюмосиликатах.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступило 9. VII. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Герм. пат. 483640, 13.III.1928 [1, 130 (1930)].
2. Б. Л. Молдавский и Л. С. Бездель, Ж. общ. химии 16, 1633 (1946).
3. M. R. Roberts, G. M. Good, J. Amer. Chem. Soc. 73, 1320 (1951).
4. T. Tanaka, I. Nagano, Y. Nakanoko, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Sect-n 55, 340 (1952); Chem. Abstrs. 1954, 986.
5. M. Maki, J. Fuel, Soc. Japan, 32, 304 (1953); Chem. Abstrs. 1954, 11167.
6. Б. А. Казанский и Х. Д. Георгиев, Докл. АН СССР 116, № 1, 85, (1957).
7. Х. Д. Георгиев, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1959, 491.
8. А. В. Фрост, Вестн. МГУ, № 3—4, 111 (1946).
9. Т. В. Антипина, А. В. Фрост, Успехи химии 19, 342 (1950).
10. C. H. Leigh, M. Szwarz, J. Chem. Phys. 20, 844 (1952).
11. P. Sabatier, M. Murat, Ann. chimie (9), 4, 293 (1913).
12. P. Eisenlohr, L. Schulz, Ber. 57, 1818 (1924).
13. Синтезы орг. препаратов, сб. 1, ИЛ, М., 1949.
14. K. Werner, Liebigs. Ann. 210, 25 (1881).
15. В., С. Каменский и К. В. Ходаков, Бум. пром. 18, вып. 7 и 10 (1940).
16. H. Meyer, K. Bernhauer, Monatsh 53/54, 721 (1929).
17. F. Rossini и др., Selected, Physical a. Thermodynamic Properties of Hydrocarbons a. Related Compounds, N.Y., 1953.
18. G. Egloff, Physical Constants of Hydrocarbons 3. N.Y., 1946.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 3

Н. И. ШУЙКИН и М. И. ЧЕРКАШИН

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 1-МЕТИЛ-4-ИЗОПРОПИЛЦИКЛОГЕКСАНА В УСЛОВИЯХ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ ВОДОРОДА

За последние годы накоплен большой экспериментальный материал по изучению превращений углеводородов гексаметиленового ряда в присутствии платины, палладия, никеля и других катализаторов. Было показано, что эти углеводороды при 450—490° и 20—30 *атм* давления водорода претерпевают наряду с дегидрогенизацией в соответствующие ароматические углеводороды изомеризацию с сжатием шестичленного цикла в пятичленный. При этом часть образовавшихся пятичленных цикланов превращается с размыканием цикла в алканы и изоалканы.

В отношении влияния алкильных групп в циклогексановом кольце было показано [1], что метилциклогексан претерпевал дегидрогенизацию в большей степени, чем циклогексан и этилциклогексан. В связи с этим нам казалось интересным изучить влияние двух заместителей на поведение циклогексанового кольца в условиях платформинга.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1-Метил-4-изопропилциклогексан был синтезирован по схеме:

CH_3–C_6H_4–OH $\xrightarrow[Ni-Al]{H_2}$ CH_3–C_6H_{10}–OH $\xrightarrow{K_2Cr_2O_7}$ CH_3–C_6H_9=O $\xrightarrow[Mg]{(CH_3)_2CH-Br}$ CH_3–C_6H_{10}(OH)–$CH(CH_3)_2$ $\xrightarrow[-H_2O]{Al_2O_3}$ CH_3–C_6H_8–$CH(CH_3)_2$ $\xrightarrow[Ni-Al]{H_2}$ CH_3–C_6H_{10}–$CH(CH_3)_2$

Полученный углеводород был перегнан на колонке эффективностью в 70 теоретических тарелок; он кипел при 170,2° (750 *мм*) и имел n_D^{20} 1,4395 и d_4^{20} 0,8009. Литературные данные [2]: т. кип. 170,7°; n_D^{20} 1,4395; d_4^{20} 0,8008.

Опыты по изучению превращений этого углеводорода проводились в установке проточного типа при 450° и давлении 20 *атм* в присутствии 0,5% Pt на Al_2O_3 и 0,5% Pt на ZrO_2. 1-Метил-4-изопропилциклогексан пропускался с объемной скоростью 0,5 при молярном отношении водорода к углеводороду 4 : 1. Катализатор, содержащий 0,5% Pt на ZrO_2, готовился пропитыванием двуокиси циркония раствором H_2PtCl_6. После сушки при 110° он восстанавливался водородом при 320° в течение 4 час.

При пропускании над катализатором циклогексана с объемной скоростью 0,22 последний дегидрировался почти нацело; полученный катализат имел n_D^{20} 1,4983. Платинированный глинозем, содержащий 0,5% Pt, готовился по методике, описанной ранее одним из нас [3]. Жидкие катализаты характеризовались удельным весом и показателем преломления. Анализ газа проводился в аппарате ВТИ. Свойства катализатов и состав газа представлены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства катализатов, полученных в превращениях 1-метил-4-изопропилциклогексана при 450° и 20 *атм* давления водорода

№ опыта	Катализатор	Количество взятого углеводорода в г	Выход катализата в %	Свойства катализата		Состав газа в объемн. %	
				n_D^{20}	d_4^{20}	H_2	C_nH_{2n+2}
1	0,5% $Pt—Al_2O_3$	160,1	75,9	1,4852	0,8486	96,4	3,6
2	0,5% $Pt—ZrO_2$	155,2	91,9	1,4754	0,8402	98,3	1,7

Полученные катализаты подвергались фракционированной разгонке на колонке эффективностью в 40 теоретических тарелок. Выделенные фракции характеризовались удельным весом, показателем преломления, а состав их определялся снятием спектров комбинационного рассеяния. Состав катализатов по фракциям представлен в табл. 2 и 3.

Таблица 2

Свойства и состав фракций, выделенных из катализата, полученного в присутствии 0,5% $Pt—Al_2O_3$

Фракции	Т. кип. в °С при 749 *мм*	n_D^{20}	d_4^{20}	Количество в г	Выход фракции в %		Состав фракций
					на исходный углеводород	на катализат	
I	63—88,4	1,4000	0,7213	1,7	1,1	1,4	1,3-Диметилциклопентан, метилциклогексан
II	88,4—98,2	1,4142	0,7514	2,8	1,8	2,3	
III	98,2—99,2	1,4237	0,7708	3,2	2,0	2,6	Метилциклогексан
IV	99,2—108,6	1,4330	0,7853	2,2	1,4	1,8	—
V	108,6—109,6	1,4952	0,8610	12,9	8,1	10,6	В основной массе толуол
VI	109,6—109,8	1,4968	0,8669	17,9	11,1	14,8	Толуол
VII	109,8—162	1,4650	0,8176	2,6	1,6	2,1	—
VIII	162—165,8	1,4489	0,8059	2,6	1,6	2,1	—
IX	165,8—173,2	1,4596	0,8224	4,0	2,5	3,3	1-Метил-4-изопропилциклогексан и 1-метил-4-изопропилбензол
X	173,2—175,0	1,4802	0,8459	9,4	5,9	7,7	
XI	175,0—175,2	1,4903	0,8572	44,8	27,9	36,8	1-Метил-4-изопропилбензол (2)
XII	175,2—185,0	1,4947	0,8644	5,2	3,3	4,3	Смесь диметилэтилбензолов с преобладанием 1,2-диметил-4-этилбензола
XIII	185,0—187,0	1,5009	0,8760	2,5	1,6	2,1	
XIV	187,0—191,0	1,5007	0,8871	1,1	0,7	0,9	
Остаток				5,1	3,3	4,3	

Данные табл. 2 показывают, что фракции I и II с т. кип. 63—98,2° содержат 1,3-диметилциклопентан и метилциклогексан; фракция III представляла собой в основной массе метилциклогексан. Фракции V и VI состояли из толуола, однако во фракции V осталась неотделенной примесь, по-видимому, метилциклогексана. Спектр комбинационного рассеяния фракций VIII и IX показал, что они состоят из 1-метил-4-изопропилциклогексана с примесью 1-метил-4-изопропилбензола. Фракция X состояла из 1-метил-4-изопропилбензола с примесью 1-метил-4-изо-

пропилциклогексана. Фракция XI содержала достаточно чистый 1-метил-4-изопропилбензол. Раман-спектры фракций XIII и XIV показали, что они состоят преимущественно из смеси диметилэтилбензолов, главным составляющим которых является 1,2-диметил-4-этилбензол. Из кристаллического остатка (5,1 *г*) был получен пикрат с т. пл. 149,8°, который свидетельствовал в присутствии в нем нафталина.

Таблица 3

Свойства и состав фракций, выделенных из катализата, полученного в присутствии 0,5% $Pt-ZrO_2$

Фракции	Т. кип. в °С при 752 *мм*	n_D^{20}	d_4^{20}	Количество в *г*	Выход фракции в %: на исходный углеводород	Выход фракции в %: на катализат	Состав фракций
I	98,2—109,2	1,4748	0,8391	3,0	1,9	2,1	Метилциклогексан и толуол
II	109,2—112,0	1,4965	0,8665	2,9	1,9	2,1	Преимущественно толуол
III	112,0—168,0	1,4930	—	0,4	0,2	0,3	
IV	168,0—169,0	1,4494	0,8088	4,5	2,3	3,2	1-Метил-4-изопропилциклогексан и 1-метил-4-изопропилбензол (IV—VIII)
V	169,0—172,0	1,4580	0,8203	12,8	8,3	9,0	
VI	172,0—173,5	1,4636	0,8259	14,9	9,6	10,4	
VII	173,5—174,0	1,4695	0,8344	26,5	17,1	18,5	
VIII	174,0—174,2	1,4795	0,8443	30,2	19,4	21,1	
IX	174,2—175,0	1,4872	0,8555	33,1	21,3	23,2	1-Метил-4-изопропилбензол
X	175,0—176,0	1,4910	0,8588	6,9	4,4	4,8	1-Метил-4-изопропилбензол
Остаток				3,5	2,3	2,5	

Снятием раман-спектров фракций полученного катализата в результате превращений 1-метил-4-изопропилциклогексана на $Pt-ZrO_2$ (0,5% Pt) было найдено, что фракция I состоит из смеси метилциклогексана и толуола. Фракция II состояла почти из чистого толуола; окислением 0,5 *г* этой фракции перманганатом, по Ульману, была получена бензойная кислота с т. пл. 120,7°.

Фракции IV — VIII были объединены, после чего содержащиеся в них ароматические углеводороды были отделены от нафтено-парафиновой части хроматографической адсорбцией на силикагеле. Нафтено-парафиновая часть (35,2 *г*) обладала следующими свойствами: т. кип. 168,5 — 169,5° (745 *мм*); n_D^{20} 1,4387 и d_4^{20} 0,8002; ароматическая часть (52,1 *г*) выкипала в интервале 175,2 — 176,0° (745 *мм*) и имела n_D^{20} 1,4908 и d_4^{20} 0,8578. Эти данные показывают, что фракции IV — VIII состояли из смеси 1-метил-4-изопропилциклогексана и 1 метил-4-изопропилбензола в различных соотношениях. Фракция IX в основной массе представляла собой 1-метил-4-изопропилбензол, а фракция X — практически чистый 1-метил-4-изопропилбензол. Часть остатка (2,3 *г*) при перегонке перешла в интервале 180 — 199° (762 *мм*); она имела n_D^{20} 1,5010 и d_4^{20} 0,8840. Из 0,9 *г* остатка, выкипавшего выше 215°, был получен пикрат с т. пл. 149,5°, что указывает на наличие в нем некоторого количества нафталина.

Таким образом, из данных табл. 2 и 3 видно, что на платино-глиноземном катализаторе основными направлениями в превращениях 1-метил-4-изопропилциклогексана являются реакции дегидрирования и деалкилирования. Основная масса катализата состояла из толуола, 1-метил-4-изопропилбензола и смеси диметилэтилбензолов. Нафтено-парафиновая часть содержала также метилциклогексан, 1,3-диметилциклопентан и некоторое количество неизмененного 1-метил-4-изопропилциклогексана.

На платинированной окиси циркония основным направлением реакции являлось дегидрирование 1-метил-4-изопропилциклогексана в 1-метил-4-изопропилбензол. Лишь в незначительной степени наблюдалось образование толуола и метилциклогексана. Заслуживает внимания то обстоятельство, что в катализатах был обнаружен нафталин.

Полученные результаты дают основания для построения следующей схемы разнообразных контактно-каталитических превращений 1-метил-4-изопропилциклогексана:

CH_3

$3H_2$ +

CH_3 — CH — CH_3

CH_3

CH_3 — CH — CH_3

H_2

CH_3

CH_3

C_3H_8 +

$3H_2$ +

CH_3

CH_3

Наличие значительного количества метилциклогексана (5%) и толуола (~25%) в катализате, полученном на Pt-глиноземе, дает основание предполагать, что деалкилирование исходного 1-метил-4-изопропилциклогексана предшествует реакции его ароматизации. При этом лишь в незначительной степени происходит сжатие кольца метилциклогексана с образованием 1,3-диметилциклопентана.

ВЫВОДЫ

1. 1-Метил-4-изопропилциклогексан при 450° и 20 *атм* давления водорода в присутствии 0,5% Pt—Al_2O_3 претерпевает превращения с образованием 1,3-диметилциклопентана, метилциклогексана, толуола, 1-метил-4-изопропилбензола и смеси диметилэтилбензолов.

2. В контакте с 0,5% Pt—ZrO_2 основным направлением в превращениях 1-метил-4-изопропилциклогексана является дегидрирование его в 1-метил-4-изопропилбензол. Лишь в незначительной степени происходит деалкилирование его в метилциклогексан и толуол.

3. Катализатор, содержащий 0,5% Pt—ZrO_2, будучи активным при проведении дегидрогенизации гексаметиленового цикла, почти не обладает крекирующей способностью.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
6. VII. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. W. P. Hettinger, C. D. Keith, I. L. Gring, J. Teter, Industr. and Engn. Chem. 47, 719 (1955).
2. Р. Д. Оболенцев, Физические константы углеводородов жидких топлив и масел, Гостоптехиздат, М., 1953, стр. 142.
3. Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев, Л. М. Феофанова, Е. Г. Трещова и Т. П. Юдкина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1955, 501.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 3

Т. А. СОКОЛОВА и В. Н. НИКИТИН

ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ И СПОСОБНОСТЬ К ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОРТО-, МЕТА- И ПАРААЛКОКСИФЕНИЛМЕТАКРИЛАМИДОВ

СООБЩЕНИЕ 1

В ряде случаев на химические свойства органических соединений оказывает влияние водородная связь [1—4]. Однако исследования влияния водородной связи на полимеризационную способность винильных соединений проводились лишь в немногих работах [5—7].

Нами была предпринята попытка выяснить влияние водородной связи на способность мономеров к полимеризации в массе. Мы изучали ряд N-алкоксифенилметакриламидов: орто-, мета-и параметоксифенилметакриламиды (*o*-, *m*- и *p*-МФМА) и орто-, мета- и параэтоксифенилметакриламиды (*o*-, *m*- и *p*-ЭФМА)

CH_3
NH — CO — C = CH_2
OR

CH_3
NH — CO — C = CH_2
OR

CH_3
NH — CO — C = CH_2 ,
RO

где R = —CH_3 и —C_2H_5.

Синтез, а также свойства указанных соединений описаны одним из нас ранее [8, 9]. При изучении полимеризационной способности синтезированных мономеров было установлено, что скорость полимеризации их различна.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

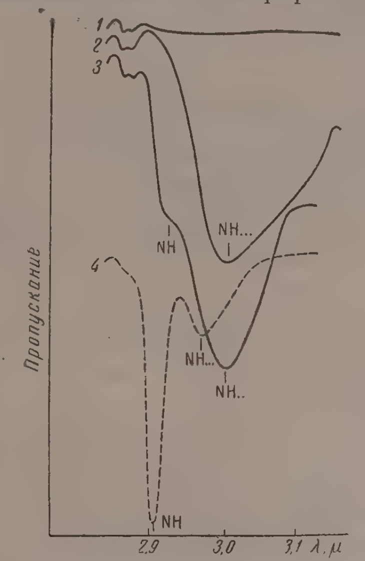
Полимеризация мономеров проводилась в присутствии 0,13 мол.% перекиси третичного бутила (ПТБ) и без инициатора. Исследуемые мономеры подвергались нагреванию в запаянных ампулах при 110°. Ампулы с мономерами без инициатора нагревались в течение 5 час. или в течение одного часа в присутствии 0,13 мол. % ПТБ. По окончании нагревания ампулы вынимались из ультратермостата, быстро охлаждались, вскрывались и содержимое их исследовалось на содержание мономера и полимера. Навеска содержимого ампулы растворялась, а полимер затем выделялся осадителем. Осажденный полимер отфильтровывался на взвешенном стеклянном фильтре, промывался и высушивался до постоянного веса. Фильтрат выпаривался досуха, и остаток, представлявший собой непревращенный мономер, взвешивался; определялась также его температура плав-

Таблица 1

№ по пор.	Мономер строения $CH_2=C(CH_3)-CO-R$, где R =	Т. пл. мономера в °С	Нагревание мономера при 110° в течение 5 час.				Нагревание мономера при 110° в течение 1 часа в присутствии 0,13 мол % ППБ			
			конверсия в полимере в %	незаполимериз. мономер в %	т. пл. возвращен. мономера в °С	внешний вид продукта после нагревания	конверсия в полимере в %	незаполимеризован. мономер в %	т. пл. возвращен. мономера в %	внешний вид продукта после нагревания
1	o-$CH_3OC_6H_4$—NH—	Т. кип. 142 (2 *мм*)	86,6	12,6	Жидкость	Твердый прозрачный	80,8	19,5	Жидкость	Твердый прозрачный
2	o-$C_2H_5OC_6H_4$—NH—	44,5—45,0	90,1	9,9	40—40,5	»	86,0	14,0	40—41,0	»
3	m-$CH_3OC_6H_4$—NH—	90,5—91,0	27,0	71,0	89,5—99,0	Твердый непрозрачный, хрупкий	27,1	72,0	84—85,0	Твердый непрозрачный, хрупкий
4	m-$H_5C_2OC_6H_4$—NH—	107—107,5	19,0	80,0	106—106,5	»	27,5	69,6	106,5—107,0	»
5	p-$CH_3OC_6H_4$—NH—	92,5—93,0	0	100,0	92,5—93,0	Кристаллы мономера	<1	~100	93,0	Кристаллы мономера
6	p-$C_2H_5OC_6H_4$—NH—	95,5—96,0	0	100,0	95—95,5	»	<1	~100	95,5—96,0	»

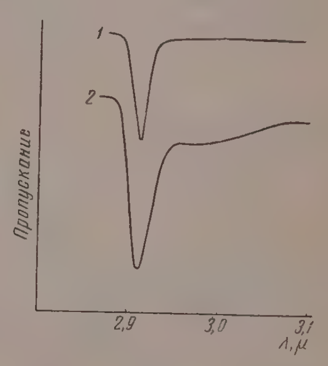
ления. Полученные из этих опытов данные представлены в табл. 1*. Из табл. 1 видно, что орто-изомеры алкоксифенилметакриламидов полимеризуются весьма легко, пара-изомеры труднее, а мета-изомеры в данных условиях полимеризуются совсем незначительно. Для выяснения причины наблюдаемого различия в способности полимеризации мономеров мы исследовали их инфракрасные спектры поглощения. В области 2,8—3,2 μ были получены инфракрасные спектры поглощения всех синтезированных мономеров в твердом, расплавленном состоянии, а также в растворе в CCl_4.

Измерения велись на автокалимационном однолучевом спектрометре с призмой из LiF. Спектр регистрировался самописцем ЭПП-09. Все образцы снимались с щелями 0,38 *мм*. Твердые образцы приготовлялись плавлением их между пластинками из каменной соли. Толщина d таких образцов равнялась 0,02 *мм*. Приготовленная таким образом кювета с образцом вставлялась в специальную печь с окном, где образец нагревался. Температура образца определялась термопарой, вставленной в отверстие, высверленное в одной из пластин кюветы. В растворе в CCl_4 (c=0,025 *моль/л*) образцы снимались в кювете толщиной d=5,5 *мм*.



Фиг. 1. Спектр поглощения *m*-МФМА:

1 — источник света; *2* — *m*-МФМА в кристаллическом состоянии; *3*—в расплаве и *4*—раствор *m*-МФМА в CCl_4 (c=0,025 *моль/л* толщина кюветы d = 5,5 *мм*)



Фиг. 2. Спектр поглощения при 20°:

1 — *о*-ЭФМА; *2* — *о*-МФМА

Как видно из табл. 2, пара- и мета-изомеры метоксифенилметакриламида (МФМА) и этоксифенилметакриламида (ЭФМА) имеют в кристаллическом состоянии полосы поглощения с максимумом ~3,030 μ. На фиг. 1 приведены спектры поглощения *m*-МФМА в кристаллическом состоянии, в расплаве и в растворе с CCl_4. В кристаллическом состоянии этого мономера наблюдается широкая полоса поглощения у 3,018 μ. В расплаве (кривая *3*) появляется не целиком разрешенная прибором полоса 2,936 μ. Эта полоса у 2,910 μ хорошо наблюдается в растворе, где она интенсивна и остра (кривая *4*). Присутствие широкой полосы 3,018 μ в кристаллическом состоянии и появление полос поглощения 2,936 μ и 2,910 μ в расплаве и в растворе однозначно указывает на существование в кристаллическом состоянии *m*-МФМА межмолекулярной водородной связи. Эта связь в той или иной мере нарушается в расплаве и в растворе,

* В работе принимала участие Л. А. Овсянникова.

что приводит к изменению спектра поглощения. Аналогичное явление наблюдалось и для параметоксифенилметакриламида (p-МФМА) и для m- и p-этоксифенилметакриламидов (m-, p-ЭФМА) (см. табл. 2). Иная картина наблюдается в орто-изомерах этих веществ. Здесь при комнатной температуре в конденсированном состоянии вещества наблюдались острые полосы поглощения ~2,920 μ, характеризующие колебания свободных NH-групп. На фиг. 2 приведены эти полосы, они сохраняются и в растворе в CCl_4 (см. табл. 2).

Таким образом, в орто-изомерах МФМА и ЭФМА в конденсированном состоянии практически все молекулы не ассоциированы. Это и определяет их физические свойства (o-МФМА — жидкость; o-ЭФМА имеет более низкую температуру плавления, чем его мета- и пара-изомеры; оба орто-

Таблица 2

Образцы	Температура опыта в °C	Конденсированное состояние d=0,02 мм;		c=1 моль/л		Раствор в CCl_4 d=5,5 мм;		c=0,025 моль/л		Свойства мономеров	
		NH (связанный)		NH (свободный)		NH (связанный)		NH (свободный)		т. пл. в °C	растворимость в CCl_4 при 25° в мг/л
		λ в μ	$\frac{I}{I_0}\cdot 100$	λ в μ	$\frac{I}{I_0}\cdot 100$	λ в μ	$\frac{I}{I_0}\cdot 100$	λ в μ	$\frac{I}{I_0}\cdot 100$		
p-МФМА	20	3,030	40	—	—	2,990	65	2,910	21	90,5—91,0	~0,05
	100	3,020	51	2,950*	75	—	—	—	—		
m-МФМА	20	3,018	50	—	—	2,980	73	2,910	21	92,5—93,0	~0,08
	150	3,016	42	2,936*	73	—	—	—	—		
o-МФМА	20	2,990	85	2,920	36	2,986	83	2,920	10	Т. кип. 141 (2мм)	∞
p-ЭФМА	20	3,025	56	—	—	2,977	65	2,905	20	107,5	~0,04
	150	3,015	63	2,940*	81	—	—	—	—		
m-ЭФМА	20	3,030	25	—	—	2,977	65	2,905	19	95,5—96,0	~0,087
	150	3,018	54	2,945*	81	—	—	—	—		
o-ЭФМА	20			2,926	72	2,984	87	2,915	10	44,5—45,0	Легко растворим
	100			2,926	—	—	—	—	—		

* Полоса не разрешается спектрометром.

соединения хорошо растворимы в CCl_4) (см. табл. 2). Вероятно, по стерическим причинам орто-изомеры не могут образовывать межмолекулярную водородную связь. Таким образом, изучение инфракрасных спектров поглощения показало, что в мета- и пара-изомерах существует межмолекулярная водородная связь; в орто-изомерах такая связь отсутствует.

Сопоставляя полученные результаты, мы видим, что в изомерах, где водородная связь отсутствует (орто-изомеры), полимеризация идет очень легко. В мета- и пара-изомерах, где существует межмолекулярная водородная связь, полимеризация затруднена. В этих мономерах и в расплавленном состоянии значительная доля молекул ассоциирована силами водородной связи. Интересно отметить, что пара-метоксифенилметакриламид, не полимеризуясь в присутствии перекиси бензоила в массе, полимеризуется в циклогексаноновом растворе [10], т. е. в условиях, когда ассоциация нарушена. Если бы межмолекулярная водородная связь не влияла на полимеризационную способность, то орто- и пара-изомеры должны были бы полимеризоваться примерно одинаково благодаря тому, что заместители в этих соединениях, находясь в некотором сопряжении с винильной группой, в одинаковой степени влияли бы на ее активность. В мета-изомерах, где цепь такого сопряжения нарушена, можно ожидать иного распределения электронной плотности в винильной группе, а следовательно, и иную способность мономера к полимеризации.

Наблюдаемая пониженная способность к полимеризации мета- и пара-изомеров, по-видимому, объясняется существованием в них водородной связи. Вследствие наличия такой связи реакционная способность может быть понижена как по стерическим причинам, так и в результате того, что подвижность таких ассоциированных молекул уменьшена, т. е. уменьшено число столкновений активных молекул. Не исключена также возможность того, что под действием сил водородной связи происходит изменение распределения электронной плотности в винильной группе, что должно влиять на активность этой группы.

ВЫВОДЫ

1. Изучена способность к полимеризации орто,- мета- и пара-алкоксифенилметакриламидов. Установлено, что орто-изомеры этих соединений полимеризуются значительно лучше, чем мета- и пара-изомеры.

2. В области 2,8—3,2 μ исследованы инфракрасные спектры поглощения синтезированных изомеров. Показано, что в мета- и пара-изомерах существует межмолекулярная водородная связь; в орто-изомерах такая связь отсутствует. Пониженная способность к полимеризации мета- и пара-изомеров объясняется существованием в этих соединениях межмолекулярной водородной связи.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
6. VII. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Г. Кнорре и Н. М. Эмануэль, Докл. АН СССР 91, 1163 (1953).
2. А. Е. Луцкий, Успехи химии 23, 479 (1954).
3. Д. Г. Кнорре и Н. М. Эмануэль, Успехи химии 24, 275 (1955).
4. Д. Г. Кнорре и Н. М. Эмануэль, Сб. «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности», Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 106.
5. М. Ф. Шостаковский, М. И. Батуев, П. В. Тюпаев и А. Д. Матвеева, Докл. АН СССР 89, 93 (1953); 89, 501 (1953).
6. М. Ф. Шостаковский, М. И. Батуев и П. В. Тюпаев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1954, 1103.
7. М. Ф. Шостаковский, М. И. Батуев, И. А. Чекулаева и А. Д. Матвеева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1955, 544.
8. Т. А. Соколова, Ж. общ. химии, 27, 2205 (1957).
9. Т. А. Соколова и Л. А. Овсянникова, Ж. общ. химии, 28, 779 (1958).
10. S. Patai, M. Bentov, M. E. Reichmann, J. Amer. Chem. Soc. 74, 845 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 3

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Ф. П. СИДЕЛЬКОВСКАЯ и М. Г. ЗЕЛЕНСКАЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ЛАКТОНОВ И ЛАКТАМОВ

СООБЩЕНИЕ 13. АЛКОКСИЭТИЛИДЕНПИРРОЛИДОНЫ

За последние годы полимеры винилпирролидона нашли широкое применение в медицине и некоторых областях промышленности [1]. Поэтому расширение способов синтеза винилпирролидона представляет большой интерес.

Известно, что алкоксиэтилиденкапролактамы при термическом распаде образуют винилкапролактам [2]. В данной работе синтезированы алкоксиэтилиденпирролидоны и изучался их термический распад с целью получения винилпирролидона. Были исследованы различные пути синтеза алкоксиэтилиденпирролидонов: взаимодействие винилалкиловых эфиров с пирролидоном, реакция винилпирролидона со спиртом и реакция α-хлорэтилалкиловых эфиров с пирролидоном. Как и в случае алкоксиэтилиденкапролактамов [2], лучшие результаты были получены при взаимодействии пирролидона с α-хлорэтилалкиловыми эфирами

$$CH_3CHClOR + \underset{(CH_2)_3}{\underbrace{HN-CO}} \longrightarrow CH_3\overset{OR}{CH}\underset{(CH_2)_3}{\underbrace{N-CO}} + HCl \qquad (1)$$

$$R = -C_3H_7i;\quad -C_4H_9.$$

Наряду с указанным направлением в данном процессе протекают еще две реакции: а) образование хлоргидрата пирролидона (уравнение 2) и б) образование этилиден-бис-N,N′-пирролидона (уравнение 4)

$$\underset{(CH_2)_3}{\underbrace{HN-CO}} + HCl \longrightarrow \underset{(CH_2)_3}{\underbrace{\overset{HCl}{HN}-CO}}. \qquad (2)$$

Характер и выход образующихся продуктов, главным образом, зависят от условий реакции, особенно от температуры и соотношения исходных компонентов (см. таблицу, стр. 518). Низкая температура реакции и избыточное количество пирролидона способствуют образованию хлоргидрата пирролидона (опыты № 1, 3 и 4), а повышение температуры (до 85°) приводит к синтезу с хорошим выходом этилиден-бис-N,N′-пирролидона (опыт № 6, 10). Лучшими условиями для образования бутоксиэтилиденпирролидона являются условия опыта № 2, а для изопропоксиэтилиденпирролидона — условия опыта № 9.

Известно, что из виниловых эфиров и спиртов ацетали можно получить с хорошим выходом термическим [3] или каталитическим [4] (в присутствии концентрированной HCl) методами. При взаимодействии бутанола с винилпирролидоном или, наоборот, пирролидона с винилбутиловым эфиром при высокой температуре (150—160°) нам не удалось синтезировать бутоксиэтилиденпирролидон. В первом случае получен полимер винилпирролидона, а во втором выделялись обратно исходные компоненты. Если же

указанные реакции проводить при низкой температуре (17—20°) в присутствии катализатора (концентрированной HCl), то наблюдается следующее: в результате взаимодействия винилбутилового эфира с пирролидоном выделяются обратно непрореагировавшие исходные вещества. Очевидно, HCl связывается пирролидоном с образованием хлоргидрата и не активирует процесс, а при реакции винилпирролидона с бутанолом образуются с небольшим выходом бутоксиэтилпиденпирролидон (выход ~7%) и этилиден-бис-N,N'-пирролидон (выход ~4%).

Образование этилиден-бис-N,N'-пирролидона наблюдалось также при взаимодействии винилпирролидона и пирролидона в присутствии газообразного HCl и при взаимодействии пирролидона с водным раствором ацетальдегида в присутствии концентрированной соляной кислоты [5]

$$\mathrm{HN{-}CO\,(CH_2)_3} + \mathrm{CH_2{=}CHN{-}CO\,(CH_2)_3} \xrightarrow{HCl} \mathrm{CH_3CH}\left[\mathrm{N{-}CO\,(CH_2)_3}\right]_2 \xleftarrow{HCl} \mathrm{CH_3C(=O)H} + 2\,\mathrm{HN{-}CO\,(CH_2)_3} \quad (3)$$

Образование этилиден-бис-N, N'-пирролидона из α-хлорэтилалкиловых эфиров и пирролидона в нашем случае может происходить либо в результате реакции 4 а, либо 4 б

$$\mathrm{CH_3CH(OR)N{-}CO\,(CH_2)_3} \longrightarrow \frac{1}{2}\,\mathrm{CH_3CH\,(OR)_2} + \frac{1}{2}\,\mathrm{CH_3CH}\left(\mathrm{N{-}CO\,(CH_2)_3}\right)_2 \quad (4\,а)$$

$$\mathrm{CH_3CH(OR)N{-}CO\,(CH_2)_3} + \mathrm{HN{-}CO\,(CH_2)_3} \longrightarrow \mathrm{CH_3CH[N{-}CO\,(CH_2)_3]_2} + \mathrm{ROH} \quad (4\,б)$$

Наличие в продуктах реакции таких веществ, как спирты и диалкилацетали, подтверждает возможность обоих путей. Термический распад этилиден-бис-N,N'-пирролидона протекает при более высокой температуре, чем для алкоксиэтилиденлактамов. В результате распада выделены пирролидон и смолистый остаток.

Как отмечалось выше, наиболее удобным методом синтеза алкоксиэтилиденпирролидонов, так же как и алкоксиэтилиденкапролактамов, является взаимодействие α-хлорэтилалкиловых эфиров с лактамами. Однако эта реакция для пирролидона имеет ряд особенностей по сравнению с капролактамом. Например, алкоксиэтилиденпирролидоны получаются с низким выходом и их образованию всегда сопутствует получение этилиден-бис-N,N'-пирролидона. Некоторые различия наблюдаются и при термическом распаде этих соединений. В то время как при термическом разложении алкоксиэтилиденкапролактамов с хорошим выходом получается винилкапролактам (выход 70—80%), при термическом распаде алкоксиэтилиденпирролидонов не всегда удается получить винилпирролидон. Так, при разложении бутоксиэтилиденпирролидона винилпирролидон был выделен с выходом ~40%, а при распаде изопропоксиэтилиденпирролидона были выделены изопропиловый спирт, пирролидон, этилиден-бис-N,N'-пирролидон. Очевидно, в данном случае распад протекает по двум направлениям:

$$\mathrm{CH_3CH(OC_3H_7\text{-}i)N{-}CO\,(CH_2)_3} \xrightarrow{а} \mathrm{CH_2 = CHOC_3H_7\text{-}}i + \mathrm{HNCO\,(CH_2)_3}$$

$$\mathrm{CH_3CH(OC_3H_7\text{-}i)N{-}CO\,(CH_2)_3} \xrightarrow{б} \mathrm{CH_2 = CHN{-}CO\,(CH_2)_3} + \mathrm{C_3H_7OH\text{-}}i$$

Таблица

Условия и результаты опытов взаимодействия пирролидона с α-хлорэтилалкиловыми эфирами $CH_3CHClOR$
($R=C_4H_9$; C_3H_7-*i*)

№ опыта	R	Условия опыта: соотношение исходных компонентов	Условия опыта: температура реакции в °C ±1°	Результаты опытов: количество выделенных продуктов в % от теорет. (считая на 1 молекулу пирролидона): $HCl\cdot N{-}CO$, $(CH_2)_3$	$CH_3CH(OR)N{-}CO$, $(CH_2)_3$	$CH_3CH\left(N{-}CO, (CH_2)_3\right)_2$
1	C_4H_9	1:1	0	86,8	3,8	5,0
2	C_4H_9	1:1	50	16,4	40,7	16,5
3	C_4H_9	1:2	20	93,9	33,0	22,0
4	C_4H_9	1:2	50	74,6	34,3	18,7
5	C_4H_9	1:2	85	10,4	34,2	49,2
6	C_4H_9	1:3	45	39,1	—	76,4
7	C_3H_7-*i*	1:1	20	62,1	20,1	—
8 *	C_3H_7-*i*	1:1	50	Хлоргидрат пирролидона в начале опыта выпадает, а затем исчезает	—	
9	C_3H_7-*i*	1:2	20	52,1	31,2	—
10	C_3H_7-*i*	1:3	85	55,9	—	91,2

* Основным продуктом реакции является вязкая жидкость состава (в %): C 62,22; 62,43; H 7,97; 8,04; Cl 2,58; 2,25 (после осаждения из серного эфира ацетоном).

Выделившийся пирролидон взаимодействует с винилпирролидоном с образованием этилиден-бис-N,N′-пирролидона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ*

1. Взаимодействие пирролидона с α-хлорэтилбутиловым эфиром при 20° и соотношении компонентов 2 : 1. К 9,9 *г* пирролидона в 20 *мл* бензола прибавляли по каплям 7,6 *г* α-хлорэтилбутилового эфира в 15 *мл* бензола в течение 1,5 часа. Уже через 3—4 мин. наблюдалось образование кристаллов хлоргидрата пирролидона. Реакционную массу перемешивали в течение 4,5 час., отделяли солянокислый пирролидон фильтрованием, промывали бензолом и сушили в вакууме. Вес 6,2 *г* (93,9%); т. пл. 85—88° (из дихлорэтана). Литературные данные [6]: т. пл. 86—88°. Бензольный фильтрат нейтрализовали сухим аммиаком, отделяли осадок хлористого аммония, удаляли бензол в вакууме, а затем разгоняли остаток. В результате ряда разгонок выделяли: 1) 1,08 *г* дибутилацеталя; 2) 3,37 *г* (33%) бутоксиэтилиденпирролидона с т. кип. 91—93° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4550. Для очистки от пирролидона этот продукт промывали водой, сушили над металлическим Na и разгоняли в вакууме. Продукт имеет т. кип. 94—95° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4546; d_4^{20} 0,9794; найдено *MR* 51,28; вычислено *MR* 51,77

Найдено %: C 64,38; 64,44; H 10,30; 10,30; N 7,67; 7,65
$C_{10}H_{19}NO_2$. Вычислено %: C 64,82; H 10,33; N 7,56

3) 2,4 *г* (22%) этилиден-бис-N,N′-пирролидона с т. кип. 167—172° (3,5 *мм*);

* В проведении некоторых опытов участвовал студент О. Кибюк.

т. пл. 76—78° (переосажден из бензольного раствора петролейным эфиром)

Найдено %: C 60,91; 61,09; H 8,12; 8,21; N 14,80; 14,59
$C_{10}H_{16}O_2N_2$. Вычислено %: C 61,20; H 8,21; N 14,27

Литературные данные [5]: т. пл. 86—88°.

2. Синтез изопропоксиэтилиденпирролидона. Изопропоксиэтилиденпирролидон был синтезирован по методике, описанной в опыте № 1, и обладал следующими константами: т. кип. 76,5—77,5° (3,5 *мм*); n_D^{20} 1,4533; d_4^{20} 0,9850; найдено *MR* 47,01; вычислено *MR* 47,15

Найдено* %: C 62,25; 62,47; H 10,00; 9,84; N 8,48; 8,58
$C_9H_{17}O_2$. Вычислено %: C 63,12; H 10,03; N 8,18

Условия и результаты остальных опытов взаимодействия пирролидона с α-хлорэтилбутиловым и α-хлорэтилизопропиловым эфиром сведены в таблицу.

3. Термическое разложение изопропоксиэтилиденпирролидона. 10,6 *г* изопропоксиэтилиденпирролидона нагревали в присутствии 1% гидрохинона при 220—250° в течение 1,5 часа в колбе Фаворского, соединенной прямым холодильником с приемниками и ловушкой, охлажденной до —60°. Уже через 5 мин. после нагревания при указанной температуре начиналось разложение, при этом выделялось 3,3 *г* продукта с т. кип. 80—81°. При повторной перегонке этой фракции собрано 2,6 *г* изопропилового спирта с т. кип. 80—81°; n_D^{21} 1,3779. Остаток в колбе Фаворского разгоняли в вакууме. Получено: фр. I, т. кип. 60—91°; 0,18 *г*; фр. II, т. кип. 93—120°; 1,31 *г*; фр. III. т. кип. 140—210°; 2,65 *г*; фр. IV — смолистый остаток 2,66 *г*. Анализ фракции IV:

Найдено %: C 67,80; 67,72; H 8,15; 8,07; N 10,56; 10,61

В результате повторных перегонок этих фракций получили 0,85 *г* пирролидона (температура плавления хлоргидрата 82—86°) и 1,5 *г* этилиден-бис-N,N′-пирролидон, т. пл. 76—78° (смешанная проба с заведомо приготовленным образцом депрессии не давала).

При проведении в этих же условиях термического разложения 8,5 *г* бутоксиэтилиденпирролидона выделяли: 0,82 *г* бутанола и 2,0 *г* винилпирролидона с т. кип. 69—71° (2,5 *мл*); n_D^{21} 1,5110 (йодоформенная реакция положительна [7]). Литературные данные [8]: т. кип. 71—72° (2,5 *мм*); n_D^{20} 1,5117.

4. Термическое разложение этилиден-бис-N,N′-пирролидона. Разложение проводили в приборе, описанном в опыте № 1. 15 *г* этилиден-бис-N,N′-пирролидона нагревали 2 часа в присутствии 2% гидрохинона при температуре 270—280°. В результате ряда разгонок выделили 7,2 *г* пирролидона, 3,1 *г* неразложившегося исходного продукта и 3,8 *г* смолистого остатка (после переосаждения из бензольного раствора серным эфиром найдено в % C 68,81; 68,85; H 7,81; 7,77; N 8,89; 8,78).

5. Взаимодействие винилпирролидона с бутанолом в присутствии концентрированной HCl. 11,0 *г* (0,1 моля) винилпирролидона и 7,4 *г* (0,1 моля) бутанола смешивали при комнатной температуре и вносили 0,06 *г* концентрированной HCl, при этом температура реакционной массы самопроизвольно повышалась до 90°, а затем нагревали 2 часа при 50—53°, нейтрализовали поташом и фракционировали в вакууме. При этом выделили 1,68 *г* бутанола, 1,32 *г* винилпирролидона, 1,27 *г* бутоксиэтилиденпирролидона (выход 6,8%); т. кип. 93—96° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4569 и 0,73 *г* (выход 3,7%) этилиден-бис-N,N′-пирролидон, т. пл. 75—77°.

---

* Несмотря на то, что нами были предприняты различные методы очистки этого продукта, получить лучшие результаты анализа не удалось.

6. Взаимодействие винилпирролидона с бутанолом при высокой температуре без катализатора. В ампулу помещали 11,1 *г* (0,1 моля) винилпирролидона, 7,4 *г* (0,1 моля) бутанола и нагревали 5 час. при 150—160°. Затем содержимое ампулы перегоняли в вакууме и выделяли 5,6 *г* винилпирролидона, 6,5 *г* бутанола, 5,0 *г* полимера винилпирролидона, который после переосаждения из бензольного раствора серным эфиром обладал $\eta_{отн}^{25}$ 3% водного раствора 2,558.

ВЫВОДЫ

1. Изучались пути синтеза алкоксиэтилиденпирролидонов. При взаимодействии пирролидона с α-хлорэтилалкиловыми эфирами получены: бутокси-, изопропоксиэтилиденпирролидоны и этилиден-бис-N,N'-пирролидон.

2. При термическом распаде бутоксиэтилиденпирролидона образуются винилпирролидон и бутанол, при распаде изопропоксиэтилиденпирролидона — пирролидон, изопропиловый спирт и этилиден-бис-N,N'-пирролидон, а при распаде этилиден-бис-N,N'-пирролидона—пирролидон и смолистый остаток.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
21. VI. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Reppe, Angew. Chemie, № 23, 577 (1953).
2. М. Ф. Шостаковский и Ф. П. Сидельковская, Ж. общ. химии 24, 1576 (1954).
3. Н. А. Герштейн и М. Ф. Шостаковский, Ж. общ. химии 18, 451 (1948).
4. М. Ф. Шостаковский и Н. А. Герштейн, Ж. общ. химии 16, 937 (1946).
5. S. W. Breitenbach, J. W. Galinovsky и др., Monatsh. 87, № 4, 580 (1956).
6. Beilstein, 21, 236.
7. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская и М. Г. Зеленская, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 15.
8. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская и М. Г. Зеленская, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 1457.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 3

А. М. ХОМУТОВ

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ И ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 10. О КОНКУРИРУЮЩИХ РЕАКЦИЯХ ПРИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ И ЕЕ МЕТИЛОВЫМ ЭФИРОМ

Конкурирующие реакции хорошо известны в органической химии. Например, Хюккель приводит схему конкурирующих реакций: ступенчатой и реакции обмена [1]. Шостаковский отмечает, что в зависимости от условий и количества катализатора, введенного в простые виниловые эфиры, наблюдаются конкурирующие реакции полимеризации, гидролиза и образования ацеталей [2]

$$nCH_2{=}CHOR \nearrow -CH_2-\underset{OR}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{OR}{\underset{|}{CH}}- \qquad nCH_2{=}CHOR \searrow CH_3CHO + ROH$$

Конкуренция между цепными, молекулярными и ионными реакциями обстоятельно обсуждена в монографии Семенова [3]. Конкурирующие реакции наблюдались нами при сополимеризации метакриловой кислоты и ее метилового эфира с простыми виниловыми эфирами, содержащими функциональные группы с подвижным водородом [4]. Подобные процессы, как известно, зависят от реакционной способности веществ. В настоящее время реакционная способность представляет собой чисто качественное понятие, а вопрос о ее количественной характеристике находится в стадии обсуждения. В связи с этим изучение химического процесса путем количественного определения всех стабильных продуктов по ходу превращения остается «мощным методом, применение которого приводит к установлению ряда важных для вскрытия механизма реакции фактов» [5]. Аналогичные представления в свое время развивал Лебедев: «Чтобы найти надлежащую оценку процессам полимеризации, необходимо изучить всю совокупность реакций, возникающих в среде нестойких молекул» [6]. Подобный метод является особенно плодотворным при изучении такой сложной реакции, как, например, сополимеризация. Поэтому изучение реакции сополимеризации простых и сложных виниловых эфиров проводилось указанным выше методом, т. е. определялись стабильные продукты реакции, устанавливалось их строение, составлялся баланс продуктов реакции.

Примененный метод исследований позволил вскрыть новое в процессе реакции сополимеризации и накопить экспериментальный материал, который мы сочли целесообразным обсудить. В настоящем сообщении рассмотрены реакции сополимеризации простых виниловых эфиров, содержащих функциональные группы с подвижным водородом с метакриловой кислотой и ее метиловым эфиром в присутствии инициатора — перекиси бензоила. При сополимеризации метилового эфира метакриловой кислоты с простыми виниловыми эфирами, не содержащими функциональных

групп с подвижным водородом, протекают преимущественно цепные реакции сополимеризации (7):

$$C_6H_5COO{-}CH_2{-}\underset{COOCH_3}{\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}{-}\left[{-}CH_2{-}\underset{COOCH_3}{\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}{-}\right]_x{-}CH_2{-}\underset{OR}{\underset{|}{CH}}{-}\cdots$$

Не установлено раздельной полимеризации исходных мономеров; не получено заметных количеств других продуктов реакции, хотя обнаружены следы мономолекулярных соединений. Последние выделены из смеси мономеров, растворителей, осадителей после очистки сополимеров, и в настоящее время трудно установить происхождение этих мономолекулярных соединений. Если простые виниловые эфиры содержали функциональные группы с подвижным водородом, то реакция сополимеризации с метиловым эфиром метакриловой кислоты протекала сложнее — наряду с сополимерами выделены мономолекулярные соединения [4, 8, 9]:

$$CH_2{=}\underset{COOCH_3}{\underset{|}{C}}(CH_3) + CH_2{=}CHO(CH_2)_2NH_2 \begin{cases} \nearrow {-}CH_2{-}\underset{COOCH_3}{\underset{|}{C}}(CH_3){-}\cdots{-}CH_2{-}\underset{O(CH_2)_2NH_2}{\underset{|}{CH}}{-}\cdots \\ \searrow CH_2{=}CHO(CH_2)_2NHCH_2CH(CH_3)COOCH_3 \end{cases}$$

Когда функциональные группы с подвижным водородом принадлежали мономерам, более активным в полимеризации по радикальному механизму, чем простые виниловые эфиры, также наблюдались конкурирующие реакции при их сополимеризации. Например, при сополимеризации метакриловой кислоты с винилалкиловыми эфирами выделены полимеры и мономолекулярные вещества [4]:

$$CH_2{=}\underset{COOH}{\underset{|}{C}}(CH_3) + CH_2{=}CHOR \begin{cases} \nearrow {-}CH_2{-}\underset{COOH}{\underset{|}{C}}(CH_3){-}\cdots{-}CH_2{-}\underset{OR}{\underset{|}{CH}}{-} \\ \searrow CH_2{=}\underset{COO\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}HOR}{\underset{|}{C}}(CH_3) \end{cases}$$

Когда в реакции сополимеризации участвуют два мономера, функциональные группы которых содержат подвижный водород, наблюдаются также конкурирующие реакции: сополимеризации и мономолекулярной [9]. Эти конкурирующие реакции возникают в результате активации соответствующих реакционных центров молекул. В наших примерах этими реакционными центрами являются кратные связи и функциональные группы с подвижным водородом. Таким образом, зависимость между химическим строением мономеров и их реакционной способностью при сополимеризации можно формулировать следующим правилом: реакция сополимеризации винильных соединений, содержащих функциональные группы с подвижным водородом, сопровождается конкурирующими реакциями. Это правило, описывающее главное свойство, не дает полного представления о всей сложности процессов взаимодействия изучаемых нами химических соединений. В этом случае конкурирующие реакции при сополимеризации протекают значительно многограннее. Представления об этом химическом процессе дает табл. 1, где для каждой рассматриваемой пары мономеров перечислены предполагаемые стабильные вещества и вещества, выделенные в процессе реакции.

Из табл. 1 наглядно видна сложность процесса сополимеризации простых виниловых эфиров с метакриловой кислотой и ее метиловым эфиром, когда у одного или у обоих из участвующих в реакции веществ

Таблица 1

При сополимеризации	
Предполагаемые стабильные химические соединения	Результаты экспериментальных работ
I. Исходные мономеры: $CH_2{=}CHOR$ и $CH_2{=}C(CH_3)COOCH_3$ [7] ($R{=}C_2H_5$, C_4H_9, C_6H_5)	
$\cdots{-}CH_2{-}C(CH_3){-}CH_2{-}C(CH_3){-}\cdots$ (боковые группы $COOCH_3$, $COOCH_3$)	Полимер не выделен
${-}CH_2{-}CH{-}\cdots{-}CH_2{-}CH{-}\cdots$ (боковые группы OR, OR)	Полимер не выделен
$\cdots[{-}CH_2{-}C(CH_3){-}]_x{-}\cdots{-}CH_2{-}CH{-}\cdots$ (боковые группы $COOCH_3$, OR)	Сополимер выделен
II. Исходные мономеры: $CH_2{=}C(CH_3)COOCH_3 + CH_2{=}CHOCH_2CH_2NH_2$ [8]	
${-}CH_2{-}C(CH_3){-}CH_2{-}C(CH_3){-}$ (боковые группы $COOCH_3$, $COOCH_3$)	Полимер не выделен
${-}CH_2{-}CH{-}\cdots{-}CH_2{-}CH{-}$ (боковые группы $O(CH_2)_2NH_2$, $O(CH_2)_2NH_2$)	Полимер не выделен
$[{-}CH_2{-}C(CH_3){-}]_x{-}\ldots{-}CH_2{-}CH{-}$ (боковые группы $COOCH_3$, $O(CH_2)_2NH_2$)	Сополимер выделен
$CH_2{=}CHO(CH_2)_2NHCH_2CH(CH_3)COOCH_3$	Мономолекулярное соединение выделено
$CH_2{=}CHO(CH_2)_2NHCO(CH_3)CH{=}CH_2$	Мономолекулярное соединение не выделено
$\cdots{-}CH_2{-}C(CH_3){-}\cdots$ с боковой группой $CONH(CH_2)_2{-}O{-}$, связанной с $\cdots{-}CH{-}CH_2{-}\cdots$	Сополимер выделен
III. Исходные мономеры: $CH_2{=}C(CH_3)COOCH_3 + CH_2{=}CHO(CH_2)_2OH$ [9]	
${-}CH_2{-}C(CH_3){-}CH_2{-}C(CH_3){-}$ (боковые группы $COOCH_3$, $COOCH_3$)	Полимер не выделен
${-}CH_2{-}CH{-}\cdots{-}CH_2{-}CH$ (боковые группы $O(CH_2)_2OH$, $O(CH_2)_2OH$)	Полимер не выделен
$[{-}CH_2{-}C(CH_3){-}]_x{-}CH_2{-}CH{-}\cdots$ (боковые группы $COOCH_3$, $O(CH_2)_2OH$)	Сополимер выделен
${-}CH_2{-}C(CH_3){-}CH_2{-}CH{-}$ (боковые группы $COOCH_3$, $O(CH_2)_2OCHO(CH_2)_2OH$ с CH_3 при CH)	Сополимер выделен
$CH_2{=}C(CH_3)COOCH_2CH_2OCH{=}CH_2$	Мономолекулярное соединение не выделено
CH_3OH	Выделен
${-}CH_2{-}C(CH_3){-}CH_2{-}CH{-}$ (боковые группы $COOCH_3$, $O(CH_2)_2OOC$, связанная с ${-}CH_2{-}C(CH_3){-}$)	Сополимер выделен
IV. Исходные мономеры: $CH_2{=}C(CH_3)COOH + CH_2{=}CHOR$ ($R{=}C_2H_5, C_4H_9$, C_6H_5)	
${-}CH_2{-}C(CH_3){-}CH_2{-}C(CH_3){-}\cdots$ (боковые группы $COOH$, $COOH$)	Полимер не выделен
$\cdots{-}CH_2{-}CH{-}CH_2{-}CH{-}\cdots$ (боковые группы OR, OR)	Полимер не выделен
$[{-}CH_2{-}C(CH_3){-}]{-}CH_2{-}CH{-}\cdots$ (боковые группы $COOH$, OR)	Сополимер выделен
$CH_2{=}C(CH_3)COOCHOR$ (с CH_3 при CH)	Мономолекулярное соединение выделено

Продолжение табл. 1

При сополимеризации	
Предполагаемые стабильные химические соединения	Результаты экспериментальных работ
$-CH_2-C(CH_3)(COOH)-CH_2-CH(OR)-$ $-CH_2-C(CH_3)(COO{\cdot}CH(OR)-CH_3)-$	Сополимер выделен
V. Исходные мономеры: $CH_2{=}C(CH_3)COOH + CH_2{=}CHOCH_2CH_2OH$ [9]	
$\cdots-CH_2-C(CH_3)(COOH)-CH_2-C(CH_3)(COOH)-\cdots$	Полимер не выделен
$\cdots-CH_2-CH(O(CH_2)_2OH)-$ $-CH_2-CH(O(CH_2)_2OH)-$	Полимер не выделен
$\cdots-[-CH_2-C(CH_3)(COOH)-]_x-CH_2-CH(O(CH_2)_2OH)-\cdots$	Сополимер не выделен
$\cdots-[-CH_2-C(CH_3)(COOH)-]_x-CH_2-CH(O(CH_2)_2OH)-\cdots-CH_2-C(CH_3)(COO{\cdot}CH(RO)CH_3)-$	Сополимер выделен
$\cdots-CH_2-C(CH_3)(COOH)-\cdots-CH_2-CH(OCH_2CH_2OOC-C(CH_3)(-CH_2-)\cdots)-\cdots$	Сополимер выделен
$CH_2{=}C(CH_3)COOCH(CH_3)CH_2CH_2OH$	Мономолекулярное соединение не выделено
$CH_2{=}C(CH_3)COOCH_2CH_2OCH{=}CH_2$	
$\cdots-CH_2-C(CH_3)(COOH)-CH_2-CH(O(CH_2)_2OCH(CH_3)-O(CH_2)OCH(CH_3)O(CH_2)_2OH)-\cdots$	Сополимер не определялся
$\cdots-CH_2-C(CH_3)(COOCH(CH_3)-O(CH_2)_2OCH(CH_3)(CH_2)_2OH\cdots)-CH_2-CH(O(CH_2)OCH(CH_3)(CH_2)_2OH\cdots)-$	Сополимер не определялся

имеется функциональная группа с подвижным водородом. Изложенное выше правило следует дополнить так: конкурирующие реакции протекают не только между исходными мономерами, но и между вновь образовавшимися веществами в процессе химических реакций, что приводит к «сшиванию» полимерных цепей. Последнее наблюдается в тех случаях, когда в реакционной среде содержится эквимолекулярное или большее количество простого винилового эфира, имеющего функциональные группы с подвижным водородом. Это свойство является общим для всех пар изученных нами мономеров, имеющих функциональные группы разного химического строения с подвижным водородом. Интересно отметить, что при сополимеризации не обнаружено в пределах точности метода полимеров исходных мономеров, т. е. не наблюдается раздельной полимеризации, и конкурирующие реакции протекают в основном между сополимеризацией и образованием мономолекулярных веществ. По-видимому, эти реакции энергетически более выгодны, чем реакции полимеризации. Образование стабильных веществ дает представление о направлении процесса и может служить косвенным его доказательством.

Кроме качественных понятий о химическом процессе при конкурирующих реакциях предпринята попытка получить экспериментальные

данные количественного состава стабильных продуктов реакции, для чего в наших исследованиях наряду с определением стабильных продуктов реакции был сведен их баланс. В баланс входят непрореагировавшие исходные и стабильные вещества реакции, выделенные из реакционной среды при помощи методов органической химии. Строение и состав этих

Таблица 2

Сополимеризующиеся пары				Выходы сополимеров в %	Выход молек. веществ в %	Неиспольз. мономеры в %		Осмолившийся остаток в %	Лит. ссылки
I	Колич. в молях	II	Колич. в молях			I	II		
$CH_2{=}C(CH_3)COOCH_3$	3	$CH_2{=}CHOC_4H_9$	1	76,5	—	8,5	14,6	—	
$CH_2{=}C(CH_3)COOCH_3$	1	$CH_2{=}CHOC_4H_9$	1	27,0	—	4,4	68,6	—	
$CH_2{=}C(CH_3)COOH$	3	$CH_2{=}CHOC_4H_9$	1	76,7	17,3	0,8	5,0	—	
$CH_2{=}C(CH_3)COOH$	1	$CH_2{=}CHOC_4H_9$	3	30,6	0,2	—	68,2	—	
$CH_2{=}C(CH_3)COOH$	1	$CH_2{=}CHOC_6H_5$	1	36,0	20	8	18	4	[11]
$CH_2{=}C(CH_3)COOCH_3$	1	$CH_2{=}CHO(CH_2)_2OH$	1	62,0	32,6	—	—	—	
$CH_2{=}C(CH_3)COOH$	1	$CH_2{=}CHO(CH_2)_2OH$	1	57,35	35,45	6,6	0,6	—	
$CH_2{=}C(CH_3)COOH$	19	ТВГЭ*	1	84,58	7,8	0,6	0,6	6,42	[10]
То же	3	То же	1	60,60	23,6	0,34	6,4	4,0	
»	1	»	1	53,6	43,2	0,08	0,4	2,62	
»	1	»	3	21,82	56,4	0,26	1,2	—	
$CH_2{=}C(CH_3)COOCH_3$	3	$CH_2{=}CHO(CH_2)_2NH_2$	1	24	26	48**		2,0	
То же	1	То же	1	32	44	22**		2,0	
»	1	»	3	18	26	54**		2	

* ТВГЭ — тривинилглицериновый эфир .

$$\begin{array}{l} CH_2{-}OCH{=}CH_2 \\ | \\ CH\ {-}OCH{=}CH_2 \\ | \\ CH_2{-}OCH{=}CH_2 \end{array}$$

** Определены суммарно.

веществ устанавливались на основании элементарного анализа, определения соответствующих функциональных групп и физических констант. Для примера в табл. 2 приводим некоторые данные.

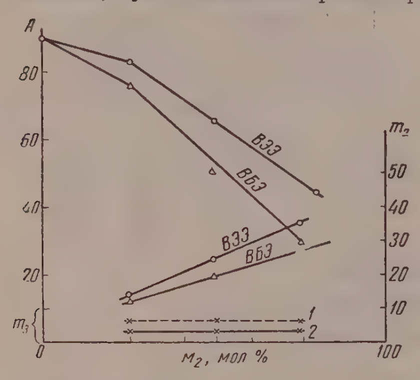
Из данных балансов, приведенных в табл. 2, можно составить представление о химических процессах, протекающих при сополимеризации простых и сложных виниловых эфиров. Так, например, в реакционной среде остается часть неиспользованных мономеров. При этом для сополимеризующихся пар, не имеющих функциональных групп с подвижным водородом, наблюдается значительное количество неиспользованных мономеров простого винилового эфира. Когда в реакции сополимеризации принимает участие одно из рассматриваемых винильных соединений, содержащих функциональные группы с подвижным водородом, выход сополимера значительно не изменяется, мономеры же расходуются на мономолекулярные реакции с образованием соответствующих химических соединений. Для этих пар выходы сополимеров и мономолекулярных соединений соответственно снижаются с увеличением в реакционной среде простых виниловых эфиров. Если сравнить сополимеризацию моновинилового эфира этиленгликоля с метакриловой кислотой и ее метиловым эфиром, то для метакриловой кислоты наблюдается снижение выходов сополимеров и повышение выходов мономолекулярных соединений. Конкурирующие реакции особенно наглядны при сополимеризации тривинилглицеринового эфира и метакриловой кислоты — с понижением выходов сополимеров повышаются выходы мономолекулярных соединений. Для простых виниловых эфиров с аминной группой указанный порядок не соблюдается — наибольшее количество сополимеров и молекулярных соединений выделено при эквимолекулярном соотношении исходных мономеров и они уменьшаются при увеличении винилового эфира β-аминоэтанола в реакционной среде. В табл. 2 не приведены данные состава

сополимеров. Представление о составе сополимеров в зависимости от концентрации исходных мономеров дает, например, сополимеризация винилалкиловых эфиров с метакриловой кислотой (фиг. 1).

При сополимеризации винилалкиловых эфиров с метакриловой кислотой выделены сополимеры, содержащие в своем составе звенья: простого винилового эфира, метакриловой кислоты и алкоксиэтилиденметакрилата:

$$-CH_2-\underset{\displaystyle COOH}{\overset{}{C(CH_3)}}-\cdots-CH_2-\underset{\displaystyle OR}{CH}-\cdots-CH_2-\underset{\displaystyle \underset{\displaystyle CH_3}{COOCHOR}}{CH_3}-$$

Как видно из фигуры, между концентрацией простых виниловых эфиров в реакционной среде выходами и составом сополимеров существует зависимость, установленная ранее при сополимеризации простых и сложных виниловых эфиров, — с увеличением концентрации винилалкиловых эфиров в реакционной среде содержание их звеньев повышается, а выходы снижаются [10]. При этом содержание звеньев алкоксиэтилиденметакрилатов в сополимере изменяется мало. В некоторых случаях наблюдается повышенное количество звеньев простых виниловых эфиров в сополимерах (более 50 мол. %), когда функциональные группы с подвижным водородом принадлежат простому винилалкиловому эфиру, а вторым компонентом является метиловый эфир метакриловой килоты, например при сополимеризации моновинилового эфира этиленгликоля и метилметакрилата (табл. 3).



Состав сополимеров в зависимости от концентрации исходных мономеров:

ВЭЭ — винилэтиловый эфир: ВБЭ — винилбутиловый эфир; A — выходы в %; M_2— содержание простых виниловых эфиров в реакционной среде в мол.%; m_2 — количество звеньев простых виниловых эфиров в сополимере в мол.%, m_3— количество звеньев алкоксиэтилиденметакрилата в сополимере в мол.%; 1 — звенья этоксиэтилиденметакрилата; 2 — звенья бутоксиэтилиденметакрилата

Содержание звеньев моновинилового эфира этиленгликоля в сополимере более 50 мол. % следует отнести за счет образования новых продуктов в процессе реакции, которые способствуют образованию трехмерных сополимеров. Известно [7], что простые виниловые эфиры без функциональных групп с подвижным водородом трехмерных сополимеров не образуют и в состав сополимеров их звенья входят не более 50 мол. %.

Таким образом, сополимеризация, сопровождающаяся конкурирующими реакциями, не может быть рассмотрена в рамках современной теории сополимеризации; как известно, современная теория сополимеризации построена на допущении, что мономеры расходуются только на рост полимерной цепи [12].

На основании изложенного выше материала реакционную способность простых виниловых эфиров, содержащих функциональные группы с подвижным водородом, при сополимеризации с метакриловой кислотой и ее метиловым эфиром можно охарактеризовать следующим правилом: процессы реакции сополимеризации винильных соединений, содержащих функциональные группы с подвижным водородом, сопровождаются конкурирующими реакциями. При этом конкурирующие реакции наблюдаются между сополимеризацией и образованием мономолекулярных соединений. Этот процесс усложняется по мере образования новых продуктов, которые принимают участие в реакции. Несмотря на сложность химического процесса можно указать предполагаемые стабильные вещества для

сополимеризующихся пар, если известно химическое строение исходных мономеров, содержащих функциональные группы с подвижным водородом. Механизм конкурирующих реакций, в зависимости от химического строения вещества и реакционной среды, может быть установлен после кинетического изучения элементарных актов реакций. Описанные винильные соединения, полагаем, могут представить интерес для того, чтобы

Таблица 3

Выходы и состав сополимеров метилметакрилата (I) и моновинилового эфира этиленгликоля (II)

Состав мономеров в мол. %		Выходы сополимеров в %	Состав сополимеров в мол. %		Примечание
I	II		I	II	
75	25	70,1	81,3	18,7	Линейное строение сополимера
50	50	62,0	50,7	49,3	Трехмерное строение сополимера
25	75	29,0	48,2	51,8	То же
5	95	10,2	31,1	68,9	» »

опытным путем установить количественные закономерности, связывающие величины, характеризующие скорость элементарных химических реакций, с величинами, характеризующими строение молекул.

ВЫВОДЫ

1. Сополимеризация простых виниловых эфиров, содержащих функциональные группы с подвижным водородом, и метакриловой кислоты сопровождается конкурирующими реакциями полимеризации и образования мономолекулярных соединений.

2. При сополимеризации простых виниловых эфиров, содержащих функциональные группы с подвижным водородом, наблюдается участие в росте цепи вновь образовавшихся продуктов реакции, что приводит к образованию трехмерных сополимеров.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
5. VII. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Хюккель, Теоретические основы органической химии, т. 1, ИЛ, М., 1955, стр. 535.
2. М. Ф. Шостаковский, Ж. общ. химии 13, 674 (1943).
3. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1954.
4. М. Ф. Шостаковский и А. М. Хомутов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1953, 1048.
5. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1954, стр. 93.
6. С. В. Лебедев, Сб. «Синтетический каучук». т. 1, Химиздат, 1932, стр. 11.
7. М. Ф. Шостаковский и А. М. Хомутов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1954, 484.
8. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева и А. М. Хомутов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1954, 823.
9. М. Ф. Шостаковский и А. М. Хомутов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1955, 126.
10. А. М. Хомутов, Диссертация, М., 1954.
11. М. Ф. Шостаковский и А. М. Хомутов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1954, 924.
12. F. Mayo, C. Walling, Chem. Rev. 1950, 191.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 3

Т. В. ШЕРЕМЕТЕВА, М. Г. ЖЕНЕВСКАЯ и М. М. КОТОН

СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ *p*-БУТИЛ- и *p*-БУТИРОФЕНИЛМЕТАКРИЛОВЫХ ЭФИРОВ

СООБЩЕНИЕ 2

В связи с тем, что в последние годы возрастает интерес к установлению зависимости между строением мономеров и свойствами получающихся из них полимеров, нами синтезированы не описанные ранее все возможные изомеры *p*-бутил- и *p*-бутирофенилметакриловых эфиров с целью изучения влияния степени разветвления алкильного заместителя в фенильном ядре мономеров на свойства полимеров, получаемых из этих эфиров.

Синтез эфиров осуществлялся в две стадии: 1) получение *p*-бутил- и *p*-бутирофенолов; 2) получение *p*-бутил- и *p*-бутирофенилметакрилатов. Вторичный и третичный бутилфенолы получаются при алкилировании фенола спиртами [1,2], галоидалкилами [3,4] или бутиленами [5] в присутствии различных конденсирующих агентов. Во всех случаях реакция, по-видимому, протекает через стадию образования бутиленов и последующего присоединения к ним фенола.

Образование бутиленов идет по схеме (1)

$$\underset{\displaystyle |\atop CH_3}{CH_3CH} - CH_2OH - H_2O \searrow$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ & \rangle C = CH_2 \\ CH_3 \end{matrix}$$

$$(CH_3)_3C - OH - H_2O \nearrow$$

$$\begin{matrix} CH_3CH_3 - \underset{\displaystyle |\atop OH}{CH} - CH_3 - H_2O \searrow \\ CH_3 - CH_2 - CH_2CH_2OH - H_2O \nearrow \end{matrix} CH_3 - CH = CH - CH_3$$

В результате дегидратации изобутилового и третичного бутиловых спиртов, а также при дегидрогалоидировании их галоидопроизводных получается изобутилен, а при дегидратации нормального и вторичного спиртов и дегидрогалоидировании нормальных и вторичных бутилхлоридов — бутилен.

Присоединение фенола по двойной связи бутиленов идет, согласно правилу Марковникова, поэтому при алкилировании фенола изобутиленом, изобутиловым спиртом, третичным бутиловым спиртом, изо- и третичными бутилхлоридами образуется смесь орто- и пара-третичных бутилфенолов, а при реакции с нормальным и вторичным спиртами, нормальным и вторичным бутилгалогенидами и бутиленом — смесь орто- и пара-вторичных бутилфенолов по схеме (II):

$$2\,C_6H_5OH + 2\,\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{>}}C=CH_2 \begin{cases} \rightarrow (CH_3)_3C-C_6H_4-OH \\ \rightarrow HO-C_6H_4-C(CH_3)_3 \end{cases}$$

$$2\,C_6H_5OH + 2CH_3CH=CH-CH_3 \begin{cases} \rightarrow CH_3CH_2CH(CH_3)-C_6H_4-OH \\ \rightarrow HO-C_6H_4-CH(CH_3)-CH_2CH_3 \end{cases}$$

Из изложенного следует, что нормальный и изопервичный бутилфенолы не могут быть получены прямым алкилированием фенола спиртами, галоидалкилами и непредельными углеводородами. Их синтез может быть осуществлен другими путями, в частности: 1) изомеризацией простых бутилфениловых эфиров [6]; 2) изомеризацией сложных бутирилфениловых эфиров в оксикетоны и последующим их восстановлением в бутилфенолы [7]; 3) заменой галоида в *p*-нитрогалогенбензоле соответствующим бутильным остатком с последующим восстановлением нитрогруппы, диазотированием амина и разложением соли диазония. В данной работе *p*-третичный и *p*-вторичный бутилфенолы получались по методу, описанному Цукерваник и Тамбовцевой [1], *p*-нормальный и *p*-изопервичный бутилфенолы — изомеризацией соответствующих сложных эфиров по способу Даттон и Бригса [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез *p*-бутилфенолов

p-т р е т. Б у т и л ф е н о л получался взаимодействием фенола и изобутилового спирта в присутствии концентрированной фосфорной кислоты. Из 112 *г* (1,2 моля) фенола, 89 *г* (1,2 моля) изобутилового спирта и 250 *мл* фосфорной кислоты уд. в. 1,86 было получено 132 *г* (0,88 моля) *p*-трет. бутилфенола с т. пл. 97°. Выход продукта составляет 73,3%.

p-в т о р. Б у т и л ф е н о л получался при взаимодействии фенола и втор. бутилового спирта. В реакцию бралось 141 *г* (1,5 моля) фенола, 139 *г* (1,5 моля) втор. бутилового спирта и 300 *мл* фосфорной кислоты уд. в. 1,87. Выделение кристаллического продукта из смеси орто- и пара-изомеров представляет большие трудности. После многократной ректификации удалось получить только 42,5 *г* (0,28 моля) или 19% от теорет. пара-изомера с т. пл. 54—55°. В работе Цукерваник и Тамбовцевой не указываются точные условия выделения пара-изомера; авторы дают только температуры кипения фракции 210—240°, отбираемой при первой разгонке, количественные же данные о второй ректификации не приводятся.

p-И з о б у т и л ф е н о л был получен по несколько видоизмененному способу Даттон и Бригса [7] путем изомеризации сложного изо-

бутирофенилового эфира. Фениловый эфир изомасляной кислоты получался взаимодействием 125 *г* (1,33 моля) фенола, 117 *г* (1,33 моля) изомасляной кислоты и 158 *г* (1,33 моля) хлористого тионила. Выход эфира равнялся 177 *г*, или 80,4%; т. кип. 91—92° (22 *мм*).

Полученный эфир подвергался изомеризации в присутствии безводного хлористого алюминия. 120 *г* (0,73 моля) изобутилфенилового эфира добавлялись к 200 *г* (1,5моля) $AlCl_3$ при комнатной температуре, при этом температура повышалась до 70—80°. При добавлении всего количества эфира температура реакционной смеси доводилась до 140° и выдерживалась в течение 45 мин. Гидролиз осуществлялся соляной кислотой со льдом. Выделившийся продукт отделялся, промывался водой, высушивался и перегонялся. После перегонки продукт кристаллизуется. Выход *p*-оксиизобутирофенона с т. пл. 55,5—56°—49 *г* (40,8% от теорет.).

Восстановление *p*-оксиизобутирофенона в *p*-изобутилфенол осуществлялось по методу Клемменсена [8] амальгамированным цинком в соляной кислоте. На 50 *г* кетона бралось 60 *г* цинка и 250 *мл* разбавленной (1 : 1) HCl. Реакция проводилась при нагревании на водяной бане в течение 20—24 час. Получен *p*-изобутилфенол с т. пл. 53—54° в количестве 32 *г* (64%).

p-н.Бутилфенол получался восстановлением *p*-окси-н. бутирофенона, который синтезировался изомеризацией н. бутирилфенилового эфира. н. Бутирилфениловый эфир приготавливался взаимодействием 100 *г* (1,06 моля) фенола и 125 *г* (1,18 моля) хлорангидрида масляной кислоты в виде жидкости с т. кип. 222°; выход — 155 *г* (89% от теорет). Полученный эфир перегруппировывался в оксикетон в присутствии безводного хлористого алюминия. Из 120 *г* (0,73 моля) эфира получен *p*-н. оксибутирофенон с т. пл. 91° в количестве 40,7 *г* (33,9% от теорет.). Восстановление проводилось амальгамированным цинком в соляной кислоте. Из 40 *г* (0,242 моля) получено 25,6 *г* (64% от теорет.) *p*-н. бутилфенола с т. кип. 139° (20 *мм*); d_4^{20} 0,9771; n_D^{20} 1,4540; найдено *MR* 41,3; вычислено *MR* 41,105.

Синтез *p*-бутилфенилметакриловых эфиров

Синтез *p*-бутилфенилметакрилатов осуществлялся по обычной для получения метакриловых эфиров методике, путем взаимодействия хлорангидрида метакриловой кислоты и соответствующих бутилфенолов. Реакция проводилась в трехгорлой круглодонной колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и капельной воронкой. Хлорангидрид добавлялся к бутилфенолу при 65°. По добавлении всего количества хлорангидрида температура реакционной смеси повышалась до 95—98° и выдерживалась в течение 3—4 час. По окончании реакции полученные эфиры промывались 10%-ным раствором едкого натра от следов фенола, водой от щелочи, высушивались над хлористым кальцием и перегонялись в вакууме в токе азота или углекислоты в присутствии ингибитора — металлической меди. Кристаллические продукты перекристаллизовывались из спирта. В полученных эфирах определялись: элементарный состав, температуры кипения и плавления, молекулярный вес, плотность, показатель преломления, растворимость и способность к полимеризации.

p-трет.Бутилфенилметакрилат (как описано нами ранее [9]) получался при взаимодействии *p*-трет. бутилфенола и хлорангидрида метакриловой кислоты

$$(CH_3)_3CC_6H_4OH + CH_2 = \overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}COCl \rightarrow (CH_3)_3CC_6H_4OCO\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}} = CH_2 + HCl$$

К 150*г* (1 моль) *p*-трет. бутилфенола добавлялось 130 *г* (1,22моля)метакрилилхлорида. Выход перекристаллизованного продукта 134 *г* (70% от теорет.).

p-трет. Бутилфенилметакриловый эфир — кристаллическое бесцветное вещество, растворимое в ацетоне, бензоле, хлороформе, серном эфире, пиридине, спирте; не растворимое в воде, бензине; т. пл. 35°; т. кип. 131—132° (4 *мм*); 138—139° (10 *мм*); найдено *M* 223 (по Расту); 217,1 (криоскопически); вычислено *M* 218,1

Найдено %: C 77,08; H 8,43
$C_{14}H_{18}O_2$. Вычислено %: C 77,06; H 8,32

p-втор. Бутилфенилметакрилат синтезировался из *p*-втор. бутилфенола и метакрилилхлорида по реакции

$$C_2H_5(CH_3)CHC_6H_4OH + CH_2 = \overset{\overset{CH_3}{|}}{C}COCl \rightarrow C_2H_5(CH_3)CHC_6H_4OCO\overset{\overset{CH_3}{|}}{C} = CH_2 + HCl$$

Хлорангидрид добавлялся в избытке от 1,15 до 1,46 молей на 1 моля бутилфенола. Увеличение количества хлорангидрида способствует увеличению выхода эфира, что видно из табл. 1.

p-втор. Бутилфенилметакрилат—прозрачная, бесцветная жидкость с т. кип. 116—117° (3 *мм*); т. кип. 130—131° (8 *мм*); d_4^{20} 0,9942; n_D^{20} 1,5060;

Таблица 1

Зависимость выхода втор. бутилфенилметакрилата от количества метакрилилхлорида

Количество в молях: бутилфенола	Количество в молях: метакрилилхлорида	Выход эфира в %
1	1,16	32,1
1	1,24	49,5
1	1,46	63,6

Таблица 2

Зависимость выхода эфира от количества метакрилилхлорида

Количество в молях: р-н. бутилфенола	Количество в молях: метакрилилхлорида	Выход в % от теорет.
1	1,24	50
1	1,44	51,4
1	1,51	70,0

найдено *MR* 65,14; вычислено *MR* 64,44; найдено *M* 219,25 (криоскопически) вычислено *M* 218,1

Найдено %: C 77,11; H 7,87
$C_{14}H_{18}O_2$. Вычислено %: C 77,06; H 8,32

p-Изобутилфенилметакрилат получался при взаимодействии *p*-изобутилфенола и хлорангидрида метакриловой кислоты по уравнению:

$$(CH_3)_2CHCH_2C_6H_4OH + CH_2 = \overset{\overset{CH_3}{|}}{C}COCl \rightarrow (CH_3)_2CHCH_2C_6H_4OCO\overset{\overset{CH_3}{|}}{C} = CH_2 + HCl.$$

Из 27,7 *г* (0,184моля)изобутилфенола и 35*г*(0,33моля)метакрилилхлорида получено 26,6 *г* *p*-изобутилфенилметакрилата; выход 66%. *p*-Изобутилфенилметакриловый эфир — прозрачная бесцветная жидкость; т. кип. 137° (7 *мм*); d_4^{20} 0,9935; n_D^{20} 1,5011; найдено *MR* 64,53; вычислено *MR* 64,44; найдено *M* 218,65 (криоскопически); вычислено *M* 218,1

Найдено %: C 77,00; H 8,60
$C_{14}H_{18}H_2$. Вычислено %: C 77,06; H 8,32

p-н. Бутилфенилметакрилат синтезировался из *p*-н. бутилфенола и метакрилилхлорида по уравнению:

$$CH_3CH_2CH_2CH_2C_6H_4OH + CH_2 = \underset{}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}COCl \rightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2C_6H_4OCO\underset{\underset{CH_3}{|}}{C} = CH_2 + HCl$$

Выход эфира повышался с увеличением вводимого в реакцию количества хлорангидрида, что видно из табл. 2.

p-н. Бутилфенилметакрилат — прозрачная бесцветная жидкость: т. кип. 129—130° (3 *мм*); 150—151° (7 *мм*); d_4^{20} 0,9875; n_D^{20} 1,5028; найдено *MR* 65,19; вычислено *MR* 64,44; найдено *M* 219,8 (криоскопически); вычислено *M* 218,1

Найдено. %: C 76,98; H 8,09
$C_{14}H_{18}O_2$. Вычислено %: C 77,06; H 8,32

p-Изобутирофенилметакрилат получался этерификацией *p*-оксиизобутирофенона и хлорангидрида метакриловой кислоты по уравнению:

$$(CH_3)_2\,CHCOC_6H_4OH + CH_2 = \overset{CH_3}{\overset{|}{C}}COCl \rightarrow (CH_3)_2\,CHCOC_6H_4OCO\overset{CH_3}{\overset{|}{C}} = CH_2 + HCl$$

В реакцию бралось 25 *г* (0,152 моля) *p*-оксиизобутирофенона и 30 *г* (0,289 моля) метакрилилхлорида. Получено 22,6 *г* эфира; 64,6% от теорет. *p*-Изобутирофенилметакрилат — бесцветная прозрачная жидкость: т. кип. 153—154° (5 *мм*); d_4^{20} 1,0957; n_D^{20} 1,5287; найдено *MR* 65,2; вычислено *MR* 64,25; найдено *M* 226,7 (криоскопически); вычислено *M* 232

Найдено %: C 72,05; H 7,10
$C_{14}H_{16}O_3$. Вычислено %: C 72,37; H 6,89

p-н.Бутирофенилметакрилат получался при взаимодействии *p*-окси-н. бутирофенона и хлорангидрида метакриловой кислоты по уравнению:

$$CH_3CH_2CH_2COC_6H_4OH + CH_2 = \overset{CH_3}{\overset{|}{C}}COCl \rightarrow CH_3CH_2CH_2COC_6H_4OCO\overset{CH_3}{\overset{|}{C}} = CH_2 + HCl$$

Выход эфира, как показано в предыдущих опытах, также зависит от количества взятого в реакцию хлорангидрида. Так, при количестве хлорангидрида 1,51 на 1 моль кетона выход равен 62%, при 1,9 моля хлорангидрида — 67,7%.

p-н. Бутирофенилметакрилат—кристаллическое бесцветное вещество, растворимое в ацетоне, бензоле, эфире, диоксане, хлороформе, спирте, не растворимое в воде и бензине: т. пл. 60°; т. кип. 162—164° (4—5 *мм*); найдено *M* 239,2 (по Расту); вычислено *M* 232,1

Найдено %: C 72,14; H 6,96
$C_{14}H_{16}O_3$. Вычислено %: C 72,37; H 6,89

Полимеризация

Все синтезированные мономеры испытывались на способность к полимеризации. С этой целью образцы нагревались в запаянных ампулах с перекисью бензоила (0,3%) в атмосфере азота. Температура повышалась от 60 до 120° в течение 100 час. Были получены твердые прозрачные полимерные продукты, в которых определялись: содержание полимера пере-

осаждением, температура стеклования, по Марею, и отношение к растворителям. В качестве растворителей были применены ацетон, бензол, хлороформ, диоксан, диметилформамид, пиридин. Свойства полученных полимеров приведены в табл. 3.

Таблица 3

Свойства полимеров

Формула мономера	Конверсия в %	Т. стеклования в °C	Растворимость
$MeOC_6H_4C(CH_3)_2—CH_3$	90	144	Растворим
$MeOC_6H_4CH(CH_3)—CH_2CH_3$	94	86	»
$MeOC_6H_4—CH_2CH(CH_3)_2$	93	68	Не растворился, набух
$MeOC_6H_4CH_2CH_2CH_2CH_3$	96	47	То же
$MeOC_6H_4COCH(CH_3)_2$	91	105	»
$MeOC_6H_4COCH_2CH_2CH_3$	98	82	»

Оказалось, что только два мономера, а именно *p*-трет.— и *p*-втор. бутилфенилметакрилаты, образуют растворимые полимеры, остальные же мономеры дают сильно набухающие, частично растворимые полимеры.

Для *p*-н.бутилфенилметакрилата определялось соотношение между растворимой и нерастворимой частью при разных конверсиях. При конверсии в 36,5% было выделено растворимой части 5,8%, нерастворимой — 30,7%. При конверсии в 65,3% растворимая часть равнялась 10,4%, нерастворимая — 54,9%, т. е. в обоих случаях растворимая часть составляла только 15—18% от общего выхода полимера.

При сополимеризации *p*-трет. и *p*-н.бутилфенилметакрилатов в разных соотношениях получены различные по растворимости продукты. Данные опытов представлены в табл. 4.

Таблица 4

Сополимеризация *p*-трет- и *p*-н. бутилфенилметакрилатов (БФМ)

Содержание в %		Конверсия в %	Соотношение в %	
p-трет. БФМ	*p*-н. БФМ		растворимой части	нерастворимой части
99,7	0,3		100	0
97,2	2,8		100	0
87,8	13,2	81,1	20,18	79,82
80,0	20,0	77,0	15,7	84,3
53,1	46,9	80,0	9,3	90,7
20,0	80,0	91,8	6,5	93,5

Как видно из табл. 4, введение *p*-н.бутилфенилметакрилата, начиная с 13%, ведет к образованию частично растворимого продукта, причем количество нерастворимой части значительно превышает количество введенной добавки.

Обсуждение результатов опытов

При сопоставлении свойств полимеров, полученных из различных изомерных бутилфенилметакрилатов, обнаружилось их различное отношение к растворителям. Растворимыми оказались продукты, в которых бутильная группа соединена с фенильным ядром посредством четвертичного или третичного углеродного атома; там же, где связь осуществляется через вторичный углеродный атом или карбонильную группу, полимеры получались частично растворимыми. Нерастворимость полимеров, очевидно, обуславливается разветвлением полимерных цепей с последующей сшивкой, приводящей к образованию трехмерных структур. Так как растворимые и нерастворимые полимеры получаются в результате полимеризации изомерных бутилфениловых эфиров метакриловой кислоты, то передача цепи, приводящая к разветвлениям и сшивкам, происходит, по-видимому, не в главной цепи, а в алкильном заместителе, и зависит от его строения. Передача цепи связана с возможностью отрыва водорода в алкильном и ацильном заместителе бензольного ядра и образования свободных радикалов разной степени устойчивости, обуславливающей рост не только основной полимерной цепи, но и боковых ветвей и сшивок.

Различное строение заместителей в бензольном ядре синтезированных эфиров ведет к различию температур стеклования полученных из них полимеров. Наибольшая разветвленность заместителя обусловливает более высокую температуру стеклования, которая изменяется для различных изомеров от 47 до 144°. Замена группы CH_2 в бутильном остатке на группу CO, т. е. переход от алкильного заместителя к ацильному, приводит к повышению температуры стеклования в среднем на 35°. Следует также отметить, что характер заместителя влияет и на полноту превращения мономера в полимер, а именно степень конверсии меньше у эфиров, имеющих разветвленную структуру.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы впервые и охарактеризованы все изомерные *p*-бутил- и *p*-бутирилфениловые эфиры метакриловой кислоты.
2. Показано влияние строения заместителя в *p*-бутил- и *p*-бутирофенилметакриловых эфирах на свойства полученных из них полимеров (растворимость, температуру стеклования и конверсию).

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
8.VI.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Тамбовцева и И. П. Цукерваник, Ж. общ. химии 15, 820 (1945).
2. А. В. Топчиев, Г. М. Егоров и В. Н. Васильев, Докл. АН СССР 67, 475 (1949).
3. А. Б. Кучкаров и И. П. Цукерваник, Ж. общ. химии 20, 458 (1950).
4. Н. Г. Сидорова и Е. Д. Вдовцова, Ж. общ. химии 19, 337 (1949).
5. А. В. Топчиев, Я. М. Павушкин и Л. И. Сергачева, Докл. АН СССР 64, 81 (1949).
6. R. Smith, J. Amer. Chem. Soc. 56, 1419 (1934).
7. G. G. Dutton, T. J. Briggs, B. R. Brown, Can. J. Chem. 31, 837 (1953).
8. Органические реакции, сб. I, 1948, стр. 201.
9. М. М. Котон, Т. В. Шереметева и М. Г. Женевская, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 826.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1959, № 3

Т. М. ФРУНЗЕ, В. В. КОРШАК и Л. В. КОЗЛОВ

ИЗ ОБЛАСТИ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИАМИДОВ

СООБЩЕНИЕ 9. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИАМИДОВ И ПОЛИАМИДОЭФИРОВ ИЗ БИСОКСАЗОЛОНОВ

Клевер и Пратт [1] показали, что 2,2′-бис-[5-(4H)-оксазолоны] способны вступать в реакцию с диаминами и гликолями, образуя соответствующие полиамиды или полиамидоэфиры. Образующиеся в результате этой реакции полимерные соединения отличаются регулярным расположением остатков дикарбоновых кислот, диаминов и аминокислот, входящих в их состав. Это обстоятельство должно существенным образом влиять на их свойства и отличать их от сополимеров, которые имеют одинаковый состав, но получаются обычными методами поликонденсации. Поэтому представляло интерес изучение этих высокомолекулярных соединений и сравнение их с полимерами такого же состава, но имеющими нерегулярное расположение звеньев в макромолекуле.

С этой целью мы синтезировали несколько подобных полимеров. Исходными веществами являлись бисоксазолоны, которые получались по следующей схеме:

$$\mathrm{HOOCRCOOH \xrightarrow{PCl_5} ClCORCOCl} \qquad (1)$$

$$\mathrm{2HOOCCH_2NH_2 + ClCORCOCl \rightarrow HOOCCH_2NHCORCONHCH_2COOH + 2HCl} \qquad (2)$$

$$\mathrm{HOOCCH_2NHCORCONH_2CH_2COOH \longrightarrow} \begin{array}{c} \mathrm{H_2C - CO} \\ | \quad\ \ | \\ \mathrm{N \quad O} \\ \diagdown\!\diagdown \diagup \\ \mathrm{C} \end{array} \mathrm{\!\!-\!\!-\!\!-\,R\,-\!\!-\!\!-\!\!} \begin{array}{c} \mathrm{OC - CH_2} \\ | \quad\ \ | \\ \mathrm{O \quad N} \\ \diagdown \diagup\!\diagup \\ \mathrm{C} \end{array} \qquad (3)$$

Для получения бисоксазолонов были использованы такие дикарбоновые кислоты, как терефталевая и себациновая, которые при действии пятихлористого фосфора или тионилхлорида превращались в соответствующие хлорангидриды. При реакции полученных хлорангидридов со щелочными растворами аминокислот получались N,N′-ацил-бис-(α-аминокислоты), указанные в табл. 1. Бисоксазолоны были получены из этих кислот нагреванием их с уксусным ангидридом по методике, описанной Клевером и Праттом [1], и приведены также в табл. 1.

Таблица 1

Свойства N, N′-ацилбис-(α-аминокислот) и бисоксазолонов

№ по пор.	Наименование соединения	Выход в % от теорет.	Т. пл. в °С
1	N, N′-терефталоилбис-(α-аминоуксусная) кислота	51	264—266
2	N, N′-терефталоилбис-(α-аминоизокапроновая) кислота	70	262—264
3	N, N′-себацоилбис-(α-аминоуксусная) кислота	65	200—202
4	2,2′-*p*-Фениленбис-[5-(4H) оксазолон]	50	235—237 с разлож.
5	2,2′-*p*-Фениленбис-[4-изобутил 5-(4H)оксазолон]	65	168—169
6	2,2′-Октаметиленбис-[5-(4H)оксазолон]	30	186—188

Полиамиды и полиамидоэфиры получались при действии бисоксазолонов на диамины, аминоспирты или гликоли в среде растворителя. Температура реакции не превышала 60°. Продолжительность процесса взаимодействия исходных веществ зависит от их природы; так, диамины реагируют довольно быстро, и реакция в этом случае завершается в течение 5 — 14 час. Гликоли же и аминоспирты требуют значительно большего

Таблица 2

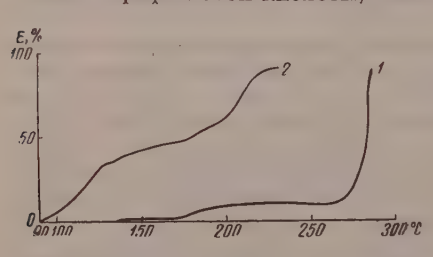
Свойства продуктов, полученных из бисоксазолонов

Структурная единица полимера			Т. пл. в °С	Уд. вязкость 0,5%-ного раствора	Степень кристалличности в %
α-аминокислота	дикарбоновая кислота	диамин или гликоль			
Глицин	Терефталевая	Гексаметилендиамин	320 с разлож.	0,10	40
Лейцин	Терефталевая	Гексаметилендиамин	280—286	0,88	Аморф.
Лейцин	Терефталевая	Моноэтаноламин	200—205	0,03	55
Лейцин	Терефталевая	Этиленгликоль	120—130	0,07	10
Глицин	Себациновая	Гексаметилендиамин	180—190	0,03	55
Глицин	Себациновая	Этиленгликоль	142—148	0,04	—

времени реакции. Так, в случае этиленгликоля или моноэтаноламина продолжительность нагревания достигала 146 час. В качестве растворителей применялись пиридин или хлороформ.

Полученные полиамиды и полиамидоэфиры представляют собой твердые порошкообразные продукты белого цвета, хорошо растворимые в крезоле и не растворимые в хлороформе и бензоле (за исключением полиамидоэфира, полученного из этиленгликоля, который хорошо растворим в хлороформе). Свойства полученных продуктов приведены в табл. 2. Степень кристалличности определена по рентгенограммам, а температура плавления (вязкого течения) — по термомеханическим кривым, полученным на приборе, описанном Цетлиным [2].

Как видно из данных табл. 2, полиамиды, содержащие в своем звене остатки терефталевой кислоты, имеют более высокие температуры плавления, чем полиамиды, полученные из себациновой кислоты, что наблюдается обычно и в случае полиамидов, получаемых путем поликонденсации диаминов с дикарбоновыми кислотами [3]. Полиамидоэфиры имеют особенно низкие температуры плавления, особенно в случае продуктов, полученных из этиленгликоля. Полиамидоэфиры, полученные из моноэтаноламина, занимают промежуточное положение, так как их температуры плавления лежат между температурами плавления полиамидов, полученных из гексаметилендиамина, и полиамидоэфиров, полученных из этиленгликоля. Полиамиды с боковыми группами в макромолекуле, как это имеет место у продуктов, полученных из лейцина, отличаются более низкими температурами плавления по сравнению с полиамидами, полученными из глицина, имеющими прямую неразветвленную цепь.



Термомеханические кривые полиамидов, полученных:

1 — через бис-оксазолон; 2 — прямой поликонденсацией исходных мономеров (нагрузка 8 $г/мм^2$)

Реакция между бисоксазолонами и диаминами или гликолями пред-

ставляет один из случаев миграционной сополимеризации и приводит к образованию продуктов, имеющих в высшей степени регулярное строение макромолекул, как это видно из схемы самой реакции:

$$
\begin{array}{ccccccc}
 & R' & & & & & R' \\
 & \diagdown & & & & & \diagup \\
 & C - CO & & & & OC - C & \\
R'' \diagup & | \quad\; | & & & & | \quad\; | & \diagdown R'' \\
 & N \quad O & & & & O \quad N & \\
 & \diagdown\!\!\diagdown \; \diagup & & & & \diagdown \; \diagup\!\!\diagup & \\
X & C & \text{———} & R & \text{———} & C & + XH_2NR'''NH_2 \longrightarrow
\end{array}
$$

$$\longrightarrow [-COCR'R''NHCORCONHCR'R''CONHR'''NH-]_x$$

Входящие в состав звена макромолекулы остатки молекул α-аминокислоты, дикарбоновой кислоты и диамина или гликоля чередуются в совершенно определенном порядке таким образом, что остатки α-аминокислоты связаны посредством амидных групп с остатком дикарбоновой кислоты и, далее, остаток диамина связан с остатками α-аминокислот. Такое расположение остатков в звене определяется самой реакцией образования полимера и зависит как от последовательности реакций, применяемых для получения этой цепи, так и от мягких условий их проведения, исключающих возможность протекания обменных процессов.

Следовало ожидать, что полимер, построенный из таких же исходных продуктов, но имеющий звенья не столь регулярного расположения, должен отличаться по своим свойствам. Для выяснения этого вопроса мы синтезировали смешанный полиамид путем поликонденсации стехиометрических количеств диметилтерефталата, гексаметилендиамина и лейцина.

Полученный таким образом полиамид плавился при температуре 200—220° и представлял собой твердый порошок, легко растворимый в крезоле. По сравнению с полиамидом, полученным нами ранее из 2,2′-*p*-фениленбис-[4-изобутил-5-(4H)оксазолона] и гексаметилендиамина, полиамид, полученный путем поликонденсации, плавился ниже почти на 80°. Это различие следует отнести за счет менее регулярного строения последнего полиамида, так как при непосредственном взаимодействии исходных веществ совершенно невозможно достигнуть того правильного расположения остатков исходных веществ в макромолекуле образующегося полимера, какое получается при применении в качестве промежуточного продукта бисоксазолонов. Это различие в строении макромолекул достаточно ясно видно также из сравнения термомеханических кривых этих полиамидов, приведенных на фигуре.

Нами был получен также смешанный полиамид путем поликонденсации стехиометрических количеств лейцина, себациновой кислоты и гексаметилендиамина, который оказался твердым продуктом, плавившимся при температуре 150—160° и легко растворимым в крезоле. По сравнению со смешанным полиамидом, содержавшим терефталевую кислоту, этот полиамид плавился почти на 50° ниже, что следует отнести за счет влияния остатка терефталевой кислоты, т. е. фениленовой группы. Интересно отметить, что разница в температурах размягчения, вызываемая заменой алкиленовых групп себациновой кислоты на фениленовую группу в случае продуктов, получаемых при помощи бисоксазолонов, была больше и составляла величину ~140° (т. е. больше на 90°), что, очевидно, зависит от различия в регулярности строения обоих продуктов. На этом основании можно сделать вывод, что влияние различных элементов структуры в макромолекулах различных полимеров проявляется более резко в случае регулярной структуры, чем в случае беспорядочного расположения остатков исходных веществ в макромолекулах полимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

N,N′-себацоилбисаминоуксусная кислота. 22,5 *г* глицина растворялись в 150 *мл* водного раствора, содержащего 12 *г* едкого кали и 35 *г* поташа, и к охлажденному до 0° раствору приливали в течение 2 час. при энергичном перемешивании раствор 30 *г* дихлорангидрида себациновой кислоты в 80 *мл* сухого диоксана, поддерживая температуру реакционной среды 0°. Затем смесь перемешивалась еще полчаса и подкислялась концентрированной соляной кислотой до сильно кислой реакции. Выпавший белый кристаллический осадок отсасывался и промывался водой. Перекристаллизованный из воды продукт представляет собой белый кристаллический порошок, плавящийся при температуре 200—202°. Выход 56% от теорет.

Найдено %: C 53,12; 53,18; H 7,70; 7,64; N 8,96; 9,08
$C_{14}H_{24}O_6N_2$. Вычислено %: C 53,16; H 7,64; N 8,86

N,N′-Терефталоилбисаминоуксусная и N,N′-терефталоилбис-(α-аминоизокапроновая) кислоты были получены по аналогичной методике; их свойства приведены в табл. 1 и хорошо совпадают с описанными в литературе [1].

2,2′-Октаметиленбис-[5-(4H)оксазолон]. В 300 *мл* нагретого до 100° уксусного ангидрида при энергичном перемешивании вносились 35 *г* N,N′-себацоилбисаминоуксусной кислоты; перемешивание продолжалось еще 15 мин. при температуре 100°. Из горячей жидкости после охлаждения в ледяной воде выпадает мелкокристаллический желтый порошок, который отсасывался и промывался сухим диоксаном. После перекристаллизации из большого объема сухого диоксана продукт плавился при температуре 186—188° (в запаянном капилляре). 2,2′-Октаметилен-бис-[5-(4H)оксазолон] представляет собой желтые кристаллы, хорошо растворимые в пиридине и плохо в остальных органических растворителях

Найдено %: N 9,86; 9,75
$C_{14}H_{20}O_4N_2$. Вычислено %: N 9,99

2,2′-*p*-Фениленбис-[5-(4H)оксазолон] и 2,2′-*p*-фениленбис-[4-изобутил-5-(4H)оксазолон] были получены аналогичным способом; их свойства совпадали с описанными в литературе [1].

Из 2,2′-*p*-фениленбис-[5-(4H)оксазолона] при действии метилового спирта, содержавшего небольшое количество едкого натра, был получен диметиловый эфир N,N′-терефталоилбисаминоуксусной кислоты, который представлял собой белый порошок, плавившийся при температуре 148—150°

Найдено %: C 54,63; 54,47; H 5,16; 5,34; N 9,33; 9,12
$C_{14}H_{16}O_6N_2$. Вычислено %: C 54,54; H 5,24; N 9,08

Полимеризация бисоксазолонов с диаминами. К раствору 2 *г* 2,2′-октаметиленбис-[5-(4H)оксазолона] в 60 *мл* сухого пиридина при комнатной температуре и энергичном перемешивании быстро приливался раствор 0,82 *г* гексаметилендиамина в 20 *мл* пиридина. Затем реакционная масса нагревалась при 60° в течение 5 час., при этом непрерывно пропускался ток сухого азота. Выпавший осадок полиамида отсасывался и промывался бензолом, а затем сушился в вакууме при 60°. Полученный полиамид представляет собой белый порошок, плавящийся при 180—190° и хорошо растворимый в крезоле. Таким же образом были получены и остальные полиамиды и полиамидоэфиры, приведенные в табл. 2. В случае реакции с гликолями и аминоспиртами продолжительность ее резко возрастает; для полного завершения процесса необходимо нагревать свыше 100 час.

Поликонденсация диметилтерефталата, лейцина и гексаметилендиамина. В пробирку с отводом помещались 3 *г* диметилтерефталата, 1,79 *г* гексаметилендиамина и 4,05 *г* лейцина, а затем прибавлялось 30 *мл* крезола. Пробирка нагревалась при температуре 220—230° в течение 7 час. при непрерывном пропускании через нее тока сухого азота. Для ускорения реакции периодически отгонялся крезол и добавлялись свежие порции его в количестве, равном отогнанному. Под конец полностью отгонялся крезол, и остаток выдерживался 3 часа при температуре 230° в вакууме при 10 *мм*. Полиамид переосаждался бензолом из крезольного раствора и получался в виде белого порошка, плавящегося при температуре 200—220°, хорошо растворимого в крезоле.

Поликонденсация себациновой кислоты, лейцина и гексаметилендиамина. В запаянной ампуле нагревалась смесь 0,40 *г* себациновой кислоты, 0,52 *г* лейцина и 0,23 *г* гексаметилендиамина при температуре 240° в течение 36 час. Образовавшийся порошкообразный продукт экстрагировался водой и высушивался в вакууме при 60°. Полученный полиамид представляет собой белый порошок, плавящийся при температуре 150—160° и хорошо растворимый в крезоле.

Определение степени кристалличности производилось в лаборатории рентгеноструктурного анализа Ю. С. Стручковым, а термомеханические кривые сняты в лаборатории исследования полимеров Л. З. Роговиной, которым авторы выражают свою признательность.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы полиамиды и полиамидоэфиры при реакции бисоксазолонов с диаминами, гликолями и аминоспиртами.
2. Регулярно построенные полиамиды, образующиеся в результате реакции бисоксазолонов с диаминами, имеют более высокие температуры плавления, чем полиамиды с беспорядочным расположением остатков исходных веществ, получаемые путем прямой поликонденсации.
3. В случае полимера, имеющего регулярную структуру, замена октаметиленовой группировки на фениленовую приводит к большему повышению температуры плавления, чем в случае полимера, имеющего нерегулярное строение макромолекулы.

Институт элементоорганических соединений Академии наук СССР

Поступило 13. VI. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Ch. S. Cleaver, B. C. Pratt, J. Amer. Chem. Soc. 77, 1541 (1955); 77, 1544 (1955).
2. Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская и В. В. Кочкин, Заводск. лаборатория 22, 352 (1956).
3. В. В. Коршак, В. С. Виноградова и Т. М. Фрунзе, Ж. общ. химии 27, 1600 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 3

В. В. КОРШАК, В. В. ГОЛУБЕВ, Г. В. КАРПОВА и Т. А. ДУБОВА

О ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИЭФИРАХ

СООБЩЕНИЕ 15. СМЕШАННЫЕ ПОЛИЭФИРЫ ТЕТРАМЕТИЛЕНГЛИКОЛЯ И ДВУХ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Двойные смешанные полиэфиры тетраметиленгликоля были получены переэтерификацией диметиловых эфиров дикарбоновых кислот тетраметиленгликолем с последующей поликонденсацией продуктов переэтерификации. Условия получения и исследования этих полиэфиров аналогичны с методикой, применявшейся для двойных смешанных полиэфиров этиленгликоля, описанной ранее [1]. Исследовались системы смешанных полиэфиров тетраметиленгликоля, содержащих следующие дикарбоновые кислоты: терефталевая — янтарная, терефталевая — глутаровая, терефталевая — адипиновая, терефталевая — пимелиновая, терефталевая — пробковая, терефталевая — азелаиновая, терефталевая — себациновая, себациновая — азелаиновая, себациновая — адипиновая и азелаиновая — адипиновая. Соотношения компонентов изменялись в широких пределах.

Свойства исследованных систем двойных смешанных полиэфиров для разных соотношений компонентов приводятся в табл. 1—10. В таблицах в графе: соотношения в мол. % — ДМЭ означает диметиловый эфир; вязкость — показана вязкость 0,5 %-ного раствора полиэфира в трикрезоле при 20°; растворимость — знаком (+) обозначены растворимые и знаком (—) нерастворимые полиэфиры. В сводных табл. 11 и 12 приводятся данные по температурам плавления (образования нити) и растворимости в бензоле при нагревании для исследованных систем смешанных полиэфиров тетраметиленгликоля при разных соотношениях кислот.

Таблица 1

Система: терефталевая — янтарная кислоты

Соотношения в мол.%		Внешний вид	Температура в °С		Вязкость	Растворимость в бензоле	
ДМЭ терефт. к-ты	ДМЭ янтарн. к-ты		размягчение	образ. нити		комн. темп.	нагревание
0	100	Твердый, хрупкий	108	109	0,23	+	+
10	90	Твердый, эластичный	82	86	0,20	—	+
20	80	» »	68	76	—	—	+
30	70	» »	82	103	0,21	—	+
40	60	» »	120	142	—	—	—
50	50	Твердый, хрупкий	145	168	0,15	—	—
70	30	» »	170	188	—	—	—
90	10	» »	190	196	0,23	—	—
100	0	» »	213	215	0,10	—	—

Таблица 2

Система: терефталевая — глутаровая кислоты

Соотношения в мол.%		Внешний вид	Температура в °C		Вязкость	Растворимость в бензоле	
ДМЭ терефт. к-ты	ДМЭ глутаров. к-ты		размягчение	образ. нити		комн. темп.	нагревание
0	100	Вязкая жидкость	34	37	0,28	+	2
10	90	» »	—10	4	—	+	+
20	80	» »	0	23	0,33	+	+
30	70	Воскообразный	65	76	0,25	—	+
40	60	Твердый, хрупкий	77	116	0,20	—	+
50	50	» »	105	131	0,22	—	+
60	40	» »	145	162	—	—	—
70	30	» »	158	183	0,20	—	—
80	20	» »	181	190	0,23	—	—
90	10	» »	186	195	—	—	—
100	0	» »	213	215	0,10	—	—

Таблица 3

Система: терефталевая — адипиновая кислоты

Соотношения в мол. %		Внешний вид	Температура в °C		Вязкость	Растворимость					
						бензол		хлороформ		циклогексанон	
ДМЭ терефт. к-ты	ДМЭ адипинов. к-ты		Размягчения	образ. нити		комн. темп.	нагрев.	комн. темп.	нагрев.	комн. темп.	нагрев.
0	100	Твердый, хрупкий	55	57	0,20	+	+	+	+	+	+
10	90	» »	38	40	—	+	+	+	+	+	+
20	80	» »	32	38	—	+	+	+	+	+	+
30	70	» »	30	36	0,20	+	+	+	+	+	+
40	60	» »	65	77	—	—	+	+	+	—	+
50	50	» »	77	86	—	—	+	+	+	—	+
70	30	» »	141	156	0,18	—	—	+	+	—	—
90	10	» »	180	190	—	—	—	—	—	—	—
100	0	» »	213	215	0,10	—	—	—	—	—	—

Таблица 4

Система: терефталевая — пимелиновая кислоты

Соотношения в мол. %		Внешний вид	Температура в °C		Вязкость	Растворимость			
						бензол		циклогексанон	
ДМЭ терефт. к-ты	ДМЭ пимелин. к-ты		размягчения	образ. нити		комн. темп.	нагрев.	комн. темп.	нагрев.
0	100	Воскообразный	35	39	0,15	+	+	+	+
10	90	»	15	28	—	+	+	+	+
20	80	»	10	21	0,15	+	+	+	+
30	70	»	9	19	0,10	+	+	+	+
40	60	Твердый, хрупкий	49	93	0,13	—	+	+	+
50	50	» »	60	96	—	—	+	+	+
70	30	» »	105	136	0,12	—	+	—	+
80	20	» »	128	166	0,12	—	—	—	—
90	10	» »	154	187	—	—	—	—	—
100	0	» »	213	215	0,10	—	—	—	—

Таблица 5

Система: терефталевая — пробковая кислоты

Соотношения в мол. %		Внешний вид	Температура в °C		Вязкость	Растворимость			
						бензол		циклогексанон	
ДМЭ терефт. к-ты	ДМЭ пробков. к-ты		размягчения	образ. нити		комн. темп.	нагрев.	комн. темп.	нагрев.
0	100	Твердый, эластич.	54	65	0,80	+	+	+	+
10	90	Твердый, хрупкий	43	48	0,23	+	+	+	+
20	80	» »	39	41	0,23	+	+	+	+
30	70	» »	34	52	—	+	+	+	+
40	60	» »	48	67	0,15	—	+	—	+
50	50	» »	82	112	—	—	+	—	+
60	40	» »	85	121	0,15	—	—	—	—
70	30	» »	120	150	—	—	—	—	—
80	20	» »	153	178	0,14	—	—	—	—
90	10	» »	170	187	—	—	—	—	—
100	0	» »	213	215	0,10	—	—	—	—

Таблица 6

Система: терефталевая — азелаиновая кислоты

Соотношения в мол. %		Внешний вид	Температура в °C		Вязкость	Растворимость					
						бензол		хлороформ		циклогексанон	
ДМЭ терефт. к-ты	ДМЭ азелаин. к-ты		размягчения	образ. нити		комн. темп.	нагрев.	комн. темп.	нагрев.	комн. темп.	нагрев.
0	100	Воскообразный	44	47	0,29	+	+	+	+	+	+
10	90	»	38	42	0,28	+	+	+	+	+	+
30	70	Каучукообразн.	35	41	0,28	+	+	+	+	—	+
50	50	»	85	93	0,26	—	+	+	+	—	—
70	30	Твердый, хрупкий	133	138	0,18	—	—	+	+	—	—
90	10	» »	193	203	0,18	—	—	—	—	—	—
100	0	» »	213	215	0,10	—	—	—	—	—	—

Таблица 7

Система: терефталевая — себациновая кислоты

Соотношения в мол. %		Внешний вид	Температура в °C		Вязкость	Растворимость					
						бензол		хлороформ		циклогексанон	
ДМЭ терефт. к-ты	ДМЭ себац. к-ты		размягчения	образ. нити		комн. темп.	нагрев.	комн. темп.	нагрев.	комн. темп.	нагрев.
0	100	Твердый, хрупкий	65	67	0,23	+	+	+	+	+	+
10	90	» »	57	60	0,28	+	+	+	+	+	+
30	70	» »	48	52	0,29	+	+	+	+	—	+
50	50	Твердый, эластич.	85	92	0,27	—	+	+	+	—	—
70	30	Твердый, хрупкий	140	147	0,21	—	—	+	+	—	—
90	10	» »	194	207	0,18	—	—	—	—	—	—
100	0	» »	213	215	0,10	—	—	—	—	—	—

Таблица 8

Система: себациновая — азелаиновая кислоты

Соотношения в мол.%		Внешний вид	Температура в °С		Вязкость	Растворимость в бензоле	
ДМЭ себацин. к-ты	ДМЭ азелаин. к-ты		размягчения	образ. нити		комн. темп.	нагревание
0	100	Твердый, хрупкий	44	47	0,29	+	+
10	90	» »	38	41	0,27	+	+
20	80	» »	32	40	—	+	+
30	70	» »	35	39	0,26	+	+
40	60	» »	35	41	—	+	+
50	50	» »	39	45	0,21	+	+
60	40	» »	44	46	—	+	+
70	30	» »	45	50	0,24	+	+
80	20	» »	49	53	—	+	+
90	10	» »	51	57	0,28	+	+
100	0	» »	65	67	0,23	+	+

Таблица 9

Система: себациновая — адипиновая кислоты

Соотношения в мол.%		Внешний вид	Температура в °С		Вязкость	Растворимость в бензоле	
ДМЭ себацин. к-ты	ДМЭ адипин. к-ты		размягчения	образ. нити		комн. темп.	нагревание
0	100	Твердый, хрупкий	55	57	0,20	+	+
10	90	» »	38	45	0,22	+	+
20	80	» »	32	41	—	+	+
30	70	» »	36	39	0,20	+	+
40	60	» »	39	43	—	+	+
50	50	» »	40	46	0,21	+	+
60	40	» »	41	48	—	+	+
70	30	» »	49	52	0,25	+	+
80	20	» »	51	56	—	+	+
90	10	» »	55	60	0,20	+	+
100	0	» »	65	67	0,23	+	+

Таблица 10

Система: азелаиновая — адипиновая кислоты

Соотношения в мол.%		Внешний вид	Температура в °С		Вязкость	Растворимость в бензоле	
ДМЭ азелаин. к-ты	ДМЭ адипин. к-ты		размягчения	образ. нити		комн. темп.	нагревание
0	100	Твердый, хрупкий	55	57	0,20	+	+
10	90	» »	38	44	0,23	+	+
20	80	Воскообразный	33	37	—	+	+
30	70	»	32	36	0,18	+	+
40	60	»	30	33	—	+	+
50	50	»	30	33	0,19	+	+
60	40	»	29	32	—	+	+
70	30	»	28	31	0,19	+	+
80	20	Твердый, хрупкий	35	37	—	+	+
90	10	» »	37	41	—	+	+
100	0	» »	44	47	0,29	+	+

Таблица 11

Температуры образования нити смешанных полиэфиров тетраметиленгликоля в зависимости от состава и соотношения исходных кислот

№ по пор.	Кислоты	Соотношения кислот в мол.%										
		100/0	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50	40/60	30/70	20/80	10/90	0/100
1	Терефталевая—янтарная	215	196	—	188	—	168	142	103	76	86	109
2	Терефталевая—глутаровая	215	195	190	183	162	131	116	76	23	4	37
3	Терефталевая—адипиновая	215	190	—	156	—	86	77	36	38	40	57
4	Терефталевая—пимелиновая	215	187	166	136	—	96	93	19	21	28	39
5	Терефталевая—пробковая	215	187	178	150	121	112	67	52	41	48	65
6	Терефталевая—азелаиновая	215	203	—	138	—	93	70	41	—	42	47
7	Терефталевая—себациновая	215	207	—	147	—	92	75	52	—	60	67
8	Себациновая—азелаиновая	67	57	53	50	46	45	41	39	40	41	47
9	Себациновая—адипиновая	67	60	56	52	48	46	43	39	41	45	57
10	Азелаиновая—адипиновая	47	41	37	31	32	33	33	36	37	44	57

Таблица 12

Растворимость при нагревании смешанных полиэфиров тетраметиленгликоля в зависимости от состава и соотношения исходных кислот

(Растворитель — бензол)

№ по пор.	Кислоты	Соотношение в мол.%						
		100/0	90/10	70/30	50/50	30/70	10/90	0/100
1	Терефталевая—янтарная	—	—	—	—	+	+	+
2	Терефталевая—глутаровая	—	—	—	+	+	+	+
3	Терефталевая—адипиновая	—	—	+	+	+	+	+
4	Терефталевая—пимелиновая	—		+	+			+
5	Терефталевая—пробковая	—		—	+	+		+
6	Терефталевая—азелаиновая	—	—	+	+	+	+	+
7	Терефталевая—себациновая	—	—	+	+	+	+	+
8	Себациновая—азелаиновая	+	+	+	+	+	+	+
9	Себациновая—адипиновая	+	+	+	+	+	+	+
10	Азелаиновая—адипиновая	+	+	+	+	+	+	+

Как видно из табл. 1—10, полиэфиры тетраметиленгликоля, так же как и полиэфиры этиленгликоля, описанные ранее, в зависимости от соотношения кислот, представляют собой либо вязко-жидкие продукты, либо воскообразные, каучукообразные или твердые хрупкие и твердые эластичные продукты. Рассмотрение данных, приведенных в табл. 1—10, показывает, что изменение температур образования нити и растворимости смешанных полиэфиров тетраметиленгликоля в зависимости от состава происходит аналогично полиэфирам этиленгликоля [1]. Здесь также имеют место минимумы температур плавления, падающие на соотношения 10/90, 20/80 или 30/70 мол. % терефталевой и алифатической кислот.

Самую низкую температуру плавления показал полиэфир, содержащий 90% глутаровой кислоты. Растворимость полиэфиров тетраметиленгликоля несколько выше, чем полиэфиров этиленгликоля. Так, из полиэфиров тетраметиленгликоля, содержащих 70 мол. % терефталевой кислоты и 30 мол. % алифатической кислоты, многие растворимы в бензоле, в то время как аналогичные полиэфиры этиленгликоля все нерастворимы. Температуры плавления ароматическо-алифатических полиэфиров тетраметиленгликоля, содержащих от 100 до 70 мол. % терефталевой кислоты, выше температур плавления соответствующих полиэфиров этиленгликоля. В то же время полиэфиры тетраметиленгликоля, содержащие 50 мол. %

и ниже терефталевой кислоты, плавятся ниже соответствующих полиэфиров этиленгликоля. Особое место занимают полиэфиры из двух алифатических кислот; при всех соотношениях они образуют нити при более низких температурах, чем ароматическо-алифатические полиэфиры, и все растворимы в бензоле. Многие смешанные полиэфиры тетраметиленгликоля образуют достаточно прочные, вытягивающиеся на холоду нити и пленки.

ВЫВОДЫ

1. Получены и исследованы десять бинарных систем смешанных полиэфиров тетраметиленгликоля и двух дикарбоновых кислот.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
27.VI.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, В. В. Голубев и Г. В. Карпова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 88.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 3

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Б. М. МИХАЙЛОВ и Т. А. ЩЕГОЛЕВА

СИНТЕЗ БОРТРИАЛКИЛОВ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Как показал Херд [1], олефины реагируют с дибораном с образованием бортриалкилов, но этот процесс осуществляется лишь при длительном нагревании. Позднее было установлено [2], что взаимодействие диборана и олефинов катализируется простыми эфирами: в эфирном растворе реакция протекает при комнатной температуре и со значительно большей скоростью, чем в смеси диборана с чистым углеводородом; выход бортриалкила достигает в этих условиях 90—95%. При переходе к замещенным олефинам эта реакция осложняется побочными процессами восстановления. Так, при взаимодействии диборана с тетрафторэтиленом [3] получается сложная смесь продуктов его восстановления и их дальнейших превращений, не содержащая, однако, соответствующего фторированного триэтилбора. Сложно протекает реакция между дибораном и акрилонитрилом или метилметакрилатом, приводя к соединениям неопределенного состава [4]. Способность диборана восстанавливать некоторые функциональные группы, в частности карбонильную, карбоксильную и нитрильную, недавно показана Брауном и Сабба Рао [5].

Нами исследовалась реакция между дибораном и винилэтиловым эфиром. В результате был получен три-(2-этоксиэтил) бор (I) в недостаточно чистом виде; очевидно, и в этом случае процесс осложняется побочными реакциями

$$B_2H_6 + 6CH_2 = CHOC_2H_5 \longrightarrow 2\,(C_2H_5OCH_2CH_2)_3B. \quad \text{(I)}$$

Браун и Сабба Рао показали [6], что в бортриалкилах низшая алкильная группа легко может быть заменена на высшую нагреванием смеси соответствующих бортриалкила и олефина и удалением более летучего олефина из реакционной смеси. Например, таким путем из триамилбора и децена был получен с выходом 85% тридецилбор. Эта реакция была нами расширена на непредельные соединения с функциональными заместителями.

Нагреванием триизобутилбора с 2-хлор-1,1,2-трифторэтилаллиловым эфиром (II) был получен с выходом 52% три-[3-(2′-хлор-1′,1′,2′-трифторэтокси)пропил]-бор (III)

$$(i\text{-}C_4H_9)_3B + 3CH_2 = CHCHOCF_2CHFCl \rightarrow (ClFCHCF_2OCH_2CH_2CH_2)_3B + 3i\text{-}C_4H_8.$$
$$\text{(II)} \qquad\qquad\qquad\qquad \text{(III)}$$

Триизобутилбор вступает также в реакцию с непредельными кремнеорганическими соединениями. Нагреванием триизобутилбора с аллилтриметилсиланом или аллилтрихлорсиланом нам удалось получить соответственно три-(3-триметилсилилпропил)бор (IV) и три-(3-хлорсилилпропил)бор (V) с выходами 62—69%

$$[(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2]_3B \quad (Cl_3SiCH_2CH_2CH_2)_3B$$
$$\text{(IV)} \qquad\qquad \text{(V)}$$

Нами продолжаются исследования по синтезу функциональных производных бортриалкилов указанным методом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции с борорганическими соединениями проводились в атмосфере азота.

Три-(2-этоксиэтил)бор (I). В раствор 14,4 *г* (0,2 моля) винилэтилового эфира в 100 *мл* эфира, помещенный в трехгорлую колбу с мешалкой, вводом для газа и обратным холодильником, пропускался в течение 3,5 час. ток диборана [7], при этом наблюдалось разогревание. Из реакционной смеси в вакууме удалялся раство-

ритель, а остаток подвергался фракционированной перегонке. Получено 10,6 *г* (67%) три-(2-этоксиэтил)бора с т. кип. 77—79° (2 *мм*); d_4^2 0,8757; n_D^{20} 1,4145; найдено %: С 59,56: 59,78; Н 11, 65; 11, 56; В 5,08; 4,99; для $C_{12}H_{27}BO_3$ вычислено %: С 62,62; Н 11, 83; В 4,70.

Три-[3-(2′-хлор-1′,1′,2′-трифторэтокси) пропил] бор (III). Смесь 5,9 *г* (0,032 моля) триизобутилбора и 19,0 *г* (0,109 моля) 2-хлор-1,1,2-трифторэтилаллилового эфира (II) нагревалась в двугорлой колбе с термометром и обратным холодильником в течение 9 час. (температура бани постепенно повышалась от 150 до 195°); выделяющийся при этом изобутилен конденсировался в ловушке, охлаждаемой до —70°. После прекращения нагревания реакционная смесь подвергалась фракционированной перегонке. Получено 9,6 *г* (52%) три-[3(2′-хлор-1′,1′,2′-трифторэтокси)пропил] бора с т. кип. 130—132° (0,06 *мм*): d_4^{20} 1,3738; n_D^{20} 1,4047; найдено %: С 33,53; 33,74; Н 4,07; 4,17; Cl 19,76; 19,94; В 2,25; 2,58; для $C_{15}H_{21}BF_9Cl_3O_3$ вычислено %: С 33, 52; Н 3,94; Cl 20, 21; В 2,01.

В опыте получено также 3,3 *г* (61%) изобутилена.

Три-(3-триметилсилилпропил)бор (IV). Смесь 3,1 *г* (0,017 моля) изобутилбора и 5,8 *г* (0,051 моля) аллилтриметилсилана нагревалась в течение 10,5 час. при постепенном повышении температуры бани от 130 до 180°, а затем подвергалась фракционированной перегонке. Получено 3,7 *г* (62%) три-(3-триметилсилилпропил)бора с т. кип. 104 — 106° (0,09 *мм*); d_4^{20} 0,8222; n_D^{20} 1,4410; найдено %: С 60,89; 60,87; Н 12,75; 12,60; для $C_{18}H_{45}BSi_3$ вычислено %: С 60,62; Н 12,72.

В опыте получено 2,5 *г* (88%) изобутилена.

Три-(3-трихлорсилилпропил)бор (V). Смесь 4,4 *г* (0,024 моля) триизобутилбора и 14,4 *г* (0,082 моля) аллилтрихлорсилана нагревалась в течение 3 час. при постепенном повышении температуры бани от 170 до 230°; по окончании нагревания реакционная смесь фракционировалась. Получено 9,0 *г* (69% от теорет.) три-(3-трихлорсилилпропил)бора с т. кип. 157 — 159° (0,1 *мм*); d_4^{20} 1,3487; n_D^{20} 1,4870; найдено %: С 19,83; 19,52; Н 3,86; 3,76; Cl 57,20; 57,50; для $C_9H_{18}BSi_3C_9$ вычислено %: С 20,00; Н 3,36; Cl 59,02.

В опыте получено 3,7 *г* (92%) изобутилена.

ВЫВОДЫ

1. При действии диборана на винилэтиловый эфир получается три-(2-этоксиэтил)-бор.
2. Реакция триизобутилбора с непредельными соединениями может быть использована для синтеза функциональных производных бортриалкилов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
9.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Hurd, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 2053 (1948).
2. H. Brown, B. Subba Rao, J. Organ. Chem. **22**, 1136 (1957).
3. F. Stone, W. Graham, Chemistry and Industry **1955**, 1181.
4. F. Stone, H. Emeleus, J. Chem. Soc. **1950**, 2755.
5. H. Brown, B. Subba Rao, J. Organ. Chem. **22**, 1135 (1957).
6. H. Brown, B. Subba Rao, J. Organ. Chem. **22**, 1137 (1957).
7. В. И. Михеева, Е. М. Феднева, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1956**, 902.

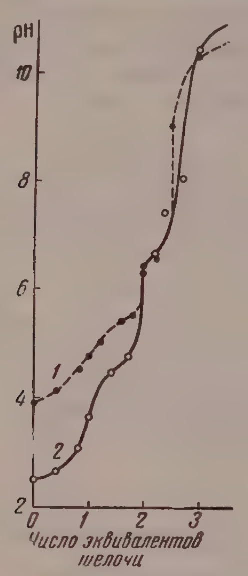
Е. В. КОМАРОВ и А. М. ГУРЕВИЧ

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ОКСАЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ УРАНИЛА С ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

Изучение системы UO_2^{2+} — $C_2O_4^{2-}$ — H_2O_2 — H_2O представляет интерес с точки зрения существования комплексных соединений уранила с неоднородными аддендами и с точки зрения механизма присоединения перекисной группы к урану в слабокислой среде. Комплексообразование уранила с оксалатом явилось предметом изучения ряда исследователей. Отметим, в частности, работу Гринберга с сотрудниками [1], в которой идентифицированы соединения $UO_2C_2O_4 \cdot 3H_2O$, $Me_2[UO_2(C_2O_4)_2] \cdot 3(2)H_2O$ и $Me_6[(UO_2)_2(C_2H_4)_5] \cdot 10H_2O$ и изучены их некоторые физико-химические свойства в растворе, а также работу Хейдта [2] по определению констант нестойкости оксалатных комплексов уранила. Изучение системы UO_2^{2+} — H_2O_2 —H_2O показало [3], что в

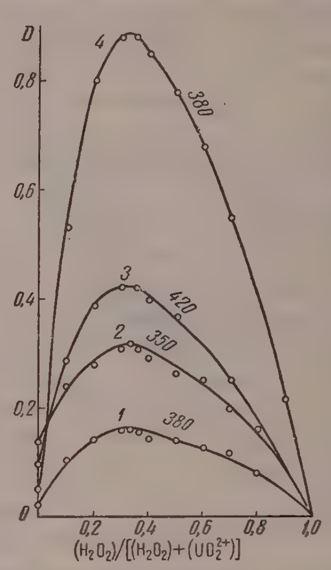
интервале pH от 2 до 6 имеет место образование одного соединения, которому была приписана формула $H_2U_2O_9$.

В настоящей работе изучение системы $UO_2^{2+} - C_2O_4^{3-} - H_2O_2 - H_2O$ проводилось при помощи измерения светопоглощения и измерений pH при концентрациях урана $5 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-3} M$. Измерение оптических плотностей растворов проводилось на спектрофотометре СФ-4, pH растворов — на ламповом потенциометре типа ЛП-5 со стеклянным электродом. Для приготовления исследуемых растворов использовались растворы перхлората уранила, оксалата натрия, пергидроля и дистиллированная



Фиг. 1. Титрование эквимолекулярной смеси $UO_2(ClO_4)_2$, $Na_2C_2O_4$ и H_2O_2 гидроокисью натрия:

1 — концентрация урана $5 \cdot 10^{-4}$ *M*; *2* — концентрация урана $4 \cdot 10^{-3}$ *M*



Фиг. 2. Кривые Остромысленского — Жоба (толщина поглощающего слоя — 1 *см*):

1, *2*—суммарная концентрация $UO_2C_2O_4$ и H_2O_2 $2 \cdot 10^{-3}$ (величины оптической плотности увеличены в два раза); *3*, *4* — суммарная концентрация урана и перекиси водорода $4 \cdot 10^{-3}$ (концентрация оксалата 0, 10 *M*)

вода, не содержащая CO_2. Результаты измерений приведены на фиг. 1 и 2 и в табл. 1.

На потенциометрических кривых фиг. 1 обнаруживается три скачка pH. Спектрофотометрическое исследование показало, что второй и третий скачки pH отвечают образованию соединений $H_2U_2O_9$ и $HU_2O_9^-$ (3). Первый скачок pH, по всей вероятности, может быть приписан завершению следующей реакции

$$2UO_2C_2O_4 + H_2O_2 \rightleftarrows (UO_2C_2O_4)_2(OO)^{2-} + 2H^+ \quad (1)$$

Этот вывод согласуется с данными фиг. 2 (кривые *1* и *2*), полученными по методу Остромысленского — Жоба. Максимумы на кривых *1* и *2* отвечают образованию соединения с отношением $U : H_2O_2 = 2 : 1$. Аналогичные максимумы наблюдаются на кривых *3* и *4*, полученных при изучении растворов с большим избытком оксалата. Однако зависимость оптической плотности от длины волны растворов с большим избытком оксалата существенно иная, чем в первом случае. В растворах с избытком оксалата уранил-ион в основной своей части должен быть связан или в комплекс $(UO_2)_2(C_2O_4)_5^{6-}$ (по данным (1) $K_{нест} = [C_2O_4^{2-}][UO_2(C_2O_4)_2^{2-}]^2/[(UO_2)_2(C_2O_4)_5^{6-}] \approx 5 \cdot 10^{-7}$, или в комплексы $UO_2(C_2O_4)_2^{2-}$ и $UO_2(C_2O_4)_3^{4-}$.

Экспериментальные данные, приведенные в табл. 1, согласуются со следующей схемой равновесий:

$$UO_2(C_2O_4)_3^{4-} \rightleftarrows UO_2(C_2O_4)_2^{2-} + C_2O_4^{2-} \quad (2)$$

$$2UO_2(C_2O_4)_2^{2-} + H_2O_2 \rightleftarrows (UO_2)_2(OO)(C_2O_4)_4^{6-} + 2H^+ \quad (3)$$

На основе этой схемы могут быть вычислены константы равновесия реакций (2) и (3). Пусть $[C_2O_4^{2-}]$ — равновесная концентрация оксалат-ионов; $[U]_т$ — брутто-концентрация урана в растворе; $[X]$ — равновесная концентрация комплекса и $c_{H_2O_2}$ — начальная концентрация перекиси водорода, тогда $K_3 = [X]\,[H^+]^2 / [UO_2\,(C_2O_4)_2^{2-}]^2 \times \times [H_2O_2]$; $K_2 = [UO_2(C_2O_4)_2^{2-}]\,[C_2O_4^{2-}] / [UO_2(C_2O_4)_3^{4-}]$. При постоянном большом избытке оксалата из измерений оптических плотностей двух растворов могут быть вычислены равновесные концентрации комплексов и коэффициент погашения при длине волны 380 mμ на основании уравнений

Таблица 1

Зависимость оптической плотности D от состава раствора
(толщина поглощения слоя 1 *см*, температура 18±1°)

Начальные концентрации в *моль/л*·10³			pH	D 380 mμ	Ионная сила
урана	оксалата	перекиси			
1,00	1,00	1,00	4,50	0,430	0,05
1,00	1,00	0,50	3,57	0,064	
1,00	1,00	0,50	3,78	0,024	
1,00	1,00	0,50	4,01	0,128	
1,00	1,00	0,50	4,33	0,177	
1,00	1,00	0,50	4,80	0,225	
0,50	0,50	2,50	4,32	0,064	
1,00	52	1,00	5,61	0,267	0,312
1,00	52	1,00	5,68	0,314	
1,00	52	1,00	5,76	0,345	
1,00	52	1,00	5,87	0,395	
1,00	104	1,00	5,76	0,221	
1,00	104	1,00	5,85	0,255	
1,00	104	1,00	5,94	0,308	

$$\frac{[X]_1\,[H^+]_1^2\,([U]_т - 2\,[X]_1)^2\,(c_{H_2O_2} - [X]_1)}{[X]_2\,[H^+]_2^2\,([U]_т - 2\,[X]_2)^2\,(c_{H_2O_2} - [X]_2)} \quad \text{и} \quad \frac{[X]_1}{[X]_2} = \frac{D_1}{D_2} = \alpha$$

Далее из двух значений оптических плотностей растворов с разным избытком оксалата с использованием уравнения $k_3 = \dfrac{[X]\,[H^+]^2\,(k_2 + [C_2O_4^{2-}])^2}{([U]_т - 2\,[X])^2 k_2^2\,(c_{H_2O_2} - [X])}$ вычисляется значение k_2 и затем значение k_3. Результаты расчета констант равновесия реакций (1), (2) и (3) сведены в табл. 2.

Таблица 2

Константы равновесия реакций

Реакция	Ионная сила	Константа равновесия
$2UO_2C_2O_4 + H_2O_2 \rightleftarrows (UO_2C_2O_4)_2(OO)^{2-} + 2H^+$	0,05	$2{,}4\cdot10^{-2}$
$2UO_2(C_2O_4)_2^{2-} + H_2O_2 \rightleftarrows (UO_2)_2(OO)\,(C_2O_4)_4^{6-} + 2H^+$	0,312	$2{,}2\cdot10^{-4}$
$UO_2(C_2O_4)_3^{4-} \rightleftarrows UO_2(C_2O_4)_2^{2-} + C_2O_4^{2-}$	0,312	$0{,}8\cdot10^{-2}$

После того как были изучены условия образования двух пероксиоксалатных комплексов уранила в растворе, была предпринята попытка выделить указанные соединения в твердом виде. 10 *мл* 0,972 *М* раствора нитрата уранила после добавления 1,40 *г* $(NH_4)_2C_2O_4\cdot H_2O$ разбавлялись до 100 *мл* водой и затем добавлялось 11 *мл* 0,91 *М* раствора перекиси водорода. Выпавший осадок бледно-желтого цвета отделялся от маточного раствора центрифугированием, промывался водой с декантацией и сушился на воздухе до постоянного веса. Уран определялся весовым методом, аммиак отгонкой из щелочного раствора, оксалат по количеству двуокиси углерода, выделяющейся при окислении (поглощение натронной известью), сумма перекиси

и оксалата — титрованием перманганатом в серно-кислой среде. Анализ дал следующее соотношение $U : C_2O_4 : (OO) : NH_3 = 1 : 0{,}97 : 0{,}51 : 1{,}03$, что согласуется с формулой $(NH_4)_2(UO_2)_2(OO)(C_2O_4)_2 \cdot X \cdot H_2O$. Выделить соединение, образующееся в большом избытке оксалата, не удалось из-за высокой растворимости последнего.

В литературе имеется указание [4], что осадок, образующийся путем приливания 30%-ного раствора перекиси водорода к равному объему 14%-ного аммонийуранилоксалата при комнатной температуре с последующим нагреванием с двойным объемом воды почти до кипения, содержит кроме перекиси и урана ионы оксалата и аммония. Выделенный нами в этих условиях осадок после промывания раствором перекиси и затем спиртом был подвергнут анализу на уран, аммоний, оксалат и перекись. Получено следующее соотношение $U : C_2O_4 : (OO) : NH_3 = 1 : 1{,}02 : 0{,}94 : 1{,}05$, что согласуется с формулой $[HOOUO_2C_2O_4]NH_4 \cdot XH_2O$.

ВЫВОДЫ

1. Спектрофотометрическое и pH-метрическое изучение взаимодействия оксалатных комплексов уранила с H_2O_2 позволило установить образование новых комплексных анионов $(UO_2C_2O_4)_2(OO)^{2-}$ и $(UO_2)_2(OO)(C_2O_4)_4^{6-}$ и вычислить константы равновесия реакций их образования.

2. Выделены твердые фазы состава $(NH_4)_2(UO_2)_2(OO)(C_2O_4)_2 \cdot XH_2O$ и $(HOOUO_2C_2O_4)NH_4 \cdot XH_2O$. Твердую фазу состава $R_6[(UO_2)_2(OO)(C_2O_4)_4] \cdot aq$ выделить не удалось вследствие ее высокой растворимости.

Радиевый институт
им. В. Г. Хлопина
Академии наук СССР

Поступило
14. VII. 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Гринберг, Б. В. Птицын и Н. Е. Текстер, Тр. Радиевого ин-та АН СССР 7, 74 (1956).
2. L. J. Heidt, J. Phys. Chem. 46, 624 (1942).
3. А. М. Гуревич, Л. Д. Преображенская и Е. В. Комаров, Ж. неорган. химии 2, 2307 (1957).
4. Дж. Кац и Е. Рабинович, Химия урана, ИЛ, М., 1954.

Л. И. ЗАХАРКИН и И. М. ХОРЛИНА

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПРОДУКТОВ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ДИИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЙГИДРИДА К НИТРИЛАМ

В предыдущем сообщении [1] нами были получены продукты присоединения диизобутилалюминийгидрида к нитрилам $RCH{=}N{-}Al(i\text{-}C_4H_9)_2$, которые при гидролизе превращались в соответствующие альдегиды, а при действии второй молекулы диизобутилалюминийгидрида (после гидролиза) давали соответствующие амины. В настоящей работе нами было исследовано отношение этих продуктов к нагреванию. Оказалось, что при нагревании соединений $RCH{=}N{-}Al(i\text{-}C_4H_9)_2$ при температуре 220—240° происходит выделение газа, в основном состоящего из изобутилена, а при гидролизе остатка получается соответствующий амин RCH_2NH_2 с выходом до 80% от теорет.

$$RCH = N - Al(i\text{-}C_4H_9)_2 \xrightarrow{220-240^\circ} (\text{продукт реакции}) + i\text{-}C_4H_8$$
$$(\text{продукт реакции}) \xrightarrow{H_2O} RCH_2NH_2$$

Таким образом, при нагревании происходит реакция восстановления за счет вытеснения изобутилена и образования новых Al—N-связей, приводящая к продуктам, имеющим следующую систему связей:

$$-\underset{\substack{|\\ CH_2R}}{N}-\overset{|}{Al}-\underset{\substack{|\\ CH_2R}}{N}-\overset{|}{Al}-$$

Аналогичного отношения к нагреванию можно было ожидать от продуктов присоединения диизобутилалюминийгидрида к дизамещенным амидам. Но оказалось, что при нагревании этих продуктов до 200—220° выделяющийся газ состоит лишь на одну

треть из изобутилена и в основном содержит предельные газы. При гидролизе остатка удается выделить ~ 50% соответствующего амина, что всего на 15% превосходит количество амина, полученного непосредственным гидролизом продукта присоединения. Этот результат показывает, что в этом случае принципиально возможна реакция восстановления за счет вытеснения изобутилена, но проходит она в малой степени и сопровождается сильным осмолением.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Разложение продукта присоединения диизобутилалюминийгидрида к бензонитрилу. К 21 *г* (0,225 моля) бензонитрила прибавлено 32 *г* (0,225 моля) $(i\text{-}C_4H_9)_2AlH$ с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 30—40°. После окончания прибавления гидрида смесь перемешивалась еще 1 час.

20,2 *г* продукта присоединения нагреты при перемешивании. При 220° началось бурное выделение газа; за 0,5 часа выделилось ~1000 *мл* с содержанием изобутилена 85%. Продукт взаимодействия изобутилена с ацетатом ртути и хлористым калием $(CH_3)_2{=}C(OH)CH_2HgCl$ имеет т. пл. 52°; смешанная проба с известным образцом не дает депрессии температуры плавления. Далее при повышении температуры до 280° за 3 часа выделилось еще 1000 *мл* газа (теоретически 1850 *мл*). Остаток после термического разложения растворен в эфире, эфирный раствор обработан щелочью и амин отогнан с паром. Получено 7 *г* бензиламина (81% от теорет.); т. кип. 183—184°; n_D^{20} 1,5400; d_4^{20} 0,9790; оксалат, т. пл. 173°; смешанная проба с известным образцом не дает депрессии температуры плавления.

2. Разложение продукта присоединения диизобутилалюминийгидрида к капронитрилу. Продукт присоединения получен из 13,5 *г* (0,14 моля) капронитрила и 20 *г* (0,14 моля) $(i\text{-}C_4H_9)_2AlH$ аналогично предыдущему; т. кип. 145—147° (1 *мм*); найдено %: Al 11, 47; 11,55; для $C_{14}H_{30}Al$ вычислено %: Al 11,27.

17,4 *г* продукта присоединения разложены при 260—300° в течение 3—4 час. После обработки, как в опыте 1, получено 6,3 *г* гексиламина (85% от теорет.); т. кип. 125—127°; n_D^{20} 1,4210; d_4^{20} 0,7759. Хлоргидрат т. пл. 218°. Литературные данные [2]: т. кип. 128—130°; n_D^{17} 1,4255; d_4^{20} 0,763; хлоргидрат — т. пл. 219°.

3. Разложение продукта присоединения диизобутилалюминийгидрида к нитрилу анисовой кислоты. К 10,8 *г* (0,081 моля) нитрила прибавлено 11,5 *г* (0,081 моля) гидрида, при этом температура повышалась до 60—70°; смесь перемешивалась еще 1 час при нагревании до 60—70°. Охлажденная до комнатной температуры масса затвердевает. Продукт присоединения после перекристаллизации из петролейного эфира имел т. пл. 59—60°; найдено %: С 69, 35; 69,41; Н 9,60; 9,85; Al 10,00; 9,94; для $C_{16}H_{26}AlNO$ вычислено %: С 69,80; Н 9,51; Al 9,78.

7,0 *г* продукта присоединения нагреты при 260—300°. К концу разложения (2—3 часа) реакционная смесь превращалась во вспенившуюся стеклообразную массу. 4-Метоксибензиламин выделен в виде хлоргидрата, выход 3,2 *г* (76% от теорет.); т. пл. 224°, после перекристаллизации т. пл. 240°. Литературные данные [3]; т. пл. 240—241°.

4. Разложение продукта присоединения диизобутилалюминийгидрида к цианистому бензилу. 20 *г* продукта присоединения [полученного из 9 *г* (0,077 моля) цианистого бензила и 11 *г* (0,077 моля) гидрида при 20—25°] разложены при 180—220° в течение 3 час. После разложения щелочью и перегонки с паром получено 3,5 *г* фенилэтиламина (35% от теорет.); т. кип. 194—195°; n_D^{20} 1,5750; d_4^{20} 0,9580; хлоргидрат— т. пл. 217°; пикрат — т. пл. 170—171°. Литературные данные [4]: т. кип. 197—198°; хлоргидрат [5]: т. пл. 217°; пикрат [6]: т пл. 171—174°.

5. Взаимодействие диизобутилалюминийгидрида с диметилбензамидом. а) 32 *г* (0,22 моля) $(i\text{-}C_4H_9)_2AlH$ прибавлено по каплям к 32,7 *г* (0,22 моля) диметилбензамида при температуре—15—10°. Раствор 27 *г* полученного продукта в 50 *мл* эфира разложен 100 *мл* 10%-ной H_2SO_4 при сильном охлаждении. Получено 1,5 *г* (15% от теорет.) бензальдегида, 6,5 *г* непрореагировавшего диметилбензамида. Водный раствор после экстракции эфиром подщелочен. Перегонкой с паром выделено 2,3 *г* диметилбензиламина (35% от теорет.); т. кип. 176°; n_D^{20} 1,5010; d_4^{20} 0,9106; хлоргидрат — т. пл. 173,5°. Литературные данные [7]: т. кип. 177—178°; хлоргидрат [8]: т. пл. 175°.

б) 26 *г* полученного, как описано выше продукта, нагреты при перемешивании. При 180° начиналось выделение газа, при 200—220° происходило бурное выделение. Всего собрано 2200 *мл* газа, состоящего на 30—35% из непредельных и 65—70% из предельных углеводородов. После обработки остатка, как в опыте 1, получено 8,2 *г* диметилбензиламина (51,5% от теорет.).

ВЫВОДЫ

При термическом разложении продуктов присоединения диизобутилалюминийгидрида к нитрилам $RCH{=}NAl(i\text{-}C_4H_9)_2$ происходит выделение изобутилена и образование после гидролиза остатка соответствующих аминов RCH_2NH_2.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
16. VII. 1958

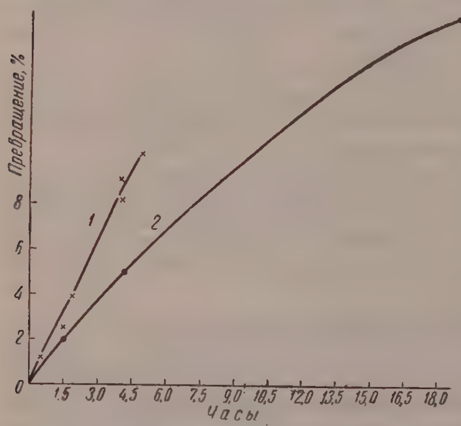
ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Захаркин, И. М. Хорлина, Докл. АН СССР 116, № 3, 422 (1957).
2. K. V. Brown, Liebigs. Ann. Chem. 382, 21 (1911).
3. M. Fiffeneau, Bull. Soc. chim. France (4), 9, 823 (1911).
4. A. W. Hofmann, Ber. 18, 2740 (1885).
5. Th. Curtius, H. Jordan, J. prakt. Chem. (2), 64, 310 (1901).
6. H. Decker, W. Kropp, Ber. 42, 2078 (1909).
7. H. Emde, Ber. 42, 2593 (1909).
8. M. Tiffeneau, K. Fuhrer, Bull. Soc. chim. france (4), 15, 168 (1914).

И. В. АНДРЕЕВА и М. М. КОТОН

О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ α-МЕТИЛСТИРОЛА В ТВЕРДОМ (ЗАМОРОЖЕННОМ) СОСТОЯНИИ

Из литературных данных [1] известно, что стирол полимеризуется с газообразным BF_3 в растворе четыреххлористого углерода в присутствии следов влаги при —25°. Нами осуществлена полимеризация стирола в блоке с газообразными BF_3 в твердом состоянии при температуре —80° (температура замерзания стирола —23°) в условиях наиболее полного исключения влаги и кислорода воздуха. В таких же условиях с выходом 85% нами заполимеризован α-метилстирол. Полимер растворим в органических растворителях (бензоле, толуоле, хлороформе и т. д.) и высаживается метиловым или этиловым спиртом.



Кинетика полимеризации α-метилстирола с газообразным BF_3 при — 80°

1 — при давлении BF_3 765 *мм* и *2* — при 200 *мм*

Скорость полимеризации была тем больше, чем больше трещин было в застеклованном мономере и чем больше давление газообразного BF_3. Для того чтобы охарактеризовать скорость полимеризации α-метилстирола в твердом состоянии при —80°, а также проследить влияние давления газообразного BF_3, необходимо было создать наиболее сравнимые условия полимеризации. При различном количестве трещин в застеклованном мономере полимеризация проходила с различной скоростью, поэтому, по возможности, мы создавали монолитный блок. Для создания такого блока проводили «залечивание» трещин путем многократного замораживания мономера с последующим плавлением верхнего слоя, с тем чтобы жидкий мономер заполнил имеющиеся трещины в нижних слоях. Следует отметить, что не всегда удается создать совершенно одинаковые условия для диффузии катализатора с поверхности застеклованного мономера, поэтому воспроизводимость экспериментальных данных по кинетике полимеризации не является совершенной.

Полимеризация α-метилстирола при различных температурах

Т. полимеризации в °C	Конверсия в %	Т. пл. полимера (капилляр) в °C	[η]*
20	3,5	135—140	0,02
—20	50	160—180	0,09
—80	86	200—215	0,37

* Характеристическая вязкость определена в бензоле при 20°.

Данные по кинетике полимеризации α-метилстирола приведены на фигуре. Как видно из фигуры, давление газообразного BF_3, в условиях создания сплошного блока

(без трещин), оказывает уже сравнительно незначительное влияние на полимеризацию α-метилстирола. Из данных, приведенных в таблице, видно, что по мере понижения температуры полимеризации выход полимеров, их молекулярный вес и температура плавления увеличиваются.

ВЫВОДЫ

1. Показана возможность полимеризации стирола и α-CH_3-стирола в твердом (замороженном) состоянии.
2. Скорость полимеризации зависит от поверхности контакта твердого мономера с газообразным BF_3 и от величины его давления.

Институт высокомолекулярных соединений Академии наук СССР

Поступило 18.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Cationic polimerisation and related complexes, Ed. by PH Plesch, Cambridge, 1953, стр. 99.

Б. А. КАЗАНСКИЙ, М. Ю. ЛУКИНА и Л. Г. ЧЕРКАШИНА

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛЦИКЛОПРОПАНА В ПРИСУТСТВИИ КИЗЕЛЬГУРА

В ряде работ мы показали, что алкенилциклопропаны, в которых двойная связь расположена по-соседству с трехчленным циклом, легко гидрируются с размыканием цикла в тех условиях, в которых алкилциклопропаны водорода не присоединяют [1, 2]. В настоящей работе мы попытались выяснить влияние сопряженной двойной связи на устойчивость трехчленного цикла в реакции изомеризации.

Известно, что алкилциклопропаны сравнительно легко изомеризуются под влиянием ряда катализаторов, переходя при этом в смесь олефинов [3—5]. В случае винилциклопропана следовало ожидать образования пиперилена. Для нашего исследования мы выбрали кизельгур, в присутствии которого этилциклопропан почти нацело изомеризуется при 120° [5]. Пропуская в тех же условиях над кизельгуром винилциклопропан, мы, вопреки ожиданию, не обнаружили в катализате пиперилена. За исключением первых двух трех капель, катализат имел константы исходного углеводорода и не давал аддукта с малеиновым ангидридом. При проведении опыта, при 150°, диен был обнаружен в катализате, однако количество его не превышало 10%. Таким образом, на основании полученных данных можно было бы сделать заключение о большей устойчивости в реакции изомеризации винилциклопропана по сравнению с этилциклопропаном.

Такое заключение выглядело неправдоподобным и поэтому, принимая во внимание повышенный показатель преломления первых капель катализата, мы предположили, что пиперилен, образуясь при контакте с кизельгуром, полимеризуется, отравляя его и делая не способным вызывать дальнейшую изомеризацию трехчленного цикла. Предположение это подтвердилось: свежая порция кизельгура полностью потеряла способность изомеризовать этилциклопропан после того, как через нее было пропущено 2 *мл* пиперилена. Таким образом было установлено, что трехчленный цикл, сопряженный с двойной связью, способен претерпевать изомеризацию в присутствии кизельгура, однако степень устойчивости цикла не может быть в этом случае оценена по количеству получающегося пиперилена, так как он полностью отравляет катализатор.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Свойства использованных в работе углеводородов приведены в табл. 1.

Для опытов применялся кизельгур марки Кисатиои, каждый раз в количестве 10 *мл*. Углеводород пропускался через катализатор в токе азота с объемной скоростью 0,2 час$^{-1}$. Содержание пиперилена определялось по реакции с малеиновым ангидридом [6].

Результаты опытов с винилциклопропаном приведены в табл. 2.

Таблица 1

Наименование углеводорода	Т. кип. в °С (760 *мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}
Винилциклопропан	40,0—40,2	1,4140	0,7197
Этилциклопропан	35,9	1,3786	0,6841
Пиперилен	42,0—43,0	1,4280	0,6830

Результаты опытов с этилциклопропаном приведены в табл. 3. Первый опыт проведен со свежей порцией кизельгура, второй — с кизельгуром, через который предва-

Таблица 2

Т. опыта в °С	Количество в г		n_D^{20} первой капли	Катализат		Содержание диена в %
	пропущенного углеводорода	полученного катализата		n_D^{20}	d_4^{20}	
120	3,8	3,4	1,4233	1,4140	0,7198	—
150	7,3	6,8	1,4248	1,4150	0,7170	10,8

Таблица 3

Т. опыта в °С	Количество в г		Катализат		Количество продукта изомеризации в катализате в %
	пропущенного углеводорода	полученного катализата	n_D^{20}	d_4^{20}	
120	5,0	4,7	1,3798	0,6659	75,0
120	4,0	3,6	1,3788	0,6838	Нет *

* Катализат не обесцвечивает бромную воду.

рительно пропускалось 2 *мл* пиперилена. Для вытеснения пиперилена было использовано 5 *мл* этилциклопропана, который затем отбрасывался.

ВЫВОДЫ

1. Винилциклопропан в присутствии кизельгура способен претерпевать изомеризацию в пиперилен.
2. После контакта с пипериленом кизельгур теряет способность вызывать изомеризацию трехчленного цикла.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
18.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, А. И. Малышев, В. Т. Алексанян и Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 36.
2. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина и Л. Г. Сальникова, Докл. АН СССР 115, 301 (1957).
3. М. Ю. Лукина, С. В. Зотова и Б. А. Казанский, Докл. АН СССР 114, 792 (1957).
4. Б. А. Казанский, В. Т. Алексанян, М. Ю. Лукина, А. И. Малышев и Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1955, 1118.
5. М. Ю. Лукина, С. В. Зотова и Б. А. Казанский, Докл. АН СССР 123, 15 (1958).
6. В. П. Краузе, А. М. Коган и М. Р. Полиевктова, Ж. синт. кауч., № 3, 30 (1934).

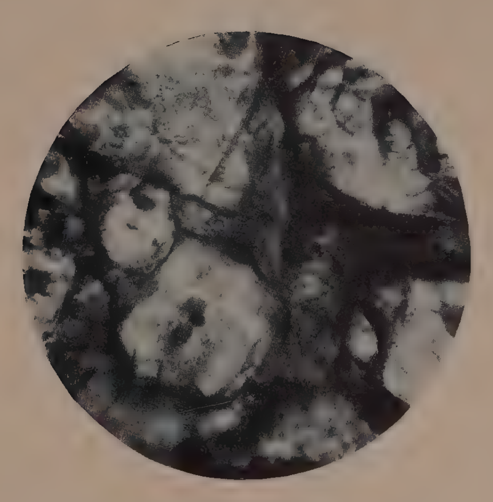
Н. А. ТОРОПОВ, И. А. БОНДАРЬ

СИЛИКАТ ЛАНТАНА $2La_2O_3 \cdot 3SiO_2$

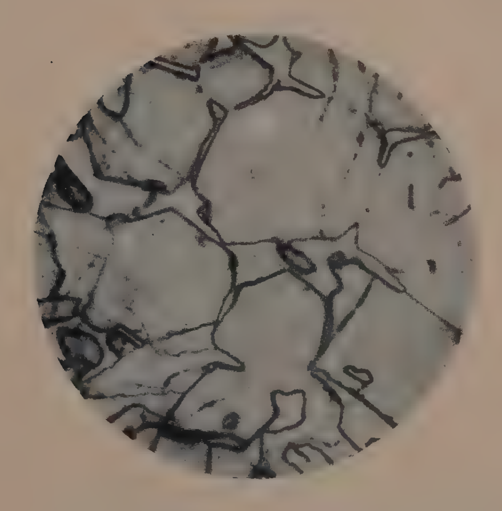
До настоящего времени силикаты редкоземельных элементов практически не изучены. Лишь Кертис и Джонсон [1] при изучении керамических свойств Sm_2O_3 и Gd_2O_3 указали на возможность образования соединений между $Sm_2O_3(Gd_2O_3)$ и SiO_2. Несомненным является то, что получение и изучение подобных силикатов представляет определенный интерес для высокоогнеупорной и полупроводниковой техники.

При исследовании системы La_2O_3 — SiO_2 нами был синтезирован силикат лантана состава $2La_2O_3 \cdot 3SiO_2$ ($La_4Si_3O_{12}$). Этот силикат плавится без разложения при температуре 2020°. Микроскопическое и рентгеноструктурное исследования показали, что указанное соединение характеризуется гексагональной сингонией. На фиг. 1 и 2 представлены микрофотографии его кристаллов.

Соединение $La_4Si_3O_{12}$ выделяется в форме шестиугольных пластинок с белой и оранжевой интерференционной окраской в поляризованном свете. Среднее значение показателя преломления кристаллов, определенное в аншлифе при помощи модернизированного микроскопа МИС-11, равняется 1,90.



Фиг. 1. Микрофотография кристаллов ортосиликата лантана —$2La_2O_3 \cdot 3SiO_2$, 1800°; свет проходящий (× 320)



Фиг. 2. Микрофотография кристаллов ортосиликата лантана —$2La_2O_3 \cdot 3SiO_2$, 1600°; свет отраженный (× 240)

М. И. БАТУЕВ, А. А. АХРЕМ, А. В. КАМЕРНИЦКИЙ и А. Д. МАТВЕЕВА

ОПТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОНФОРМАЦИЙ ЦИС- И ТРАНС-МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ 3-МЕТИЛЦИКЛОГЕКСАНОЛКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

В цис-конфигурации 1, 1, 3-тризамещенные циклогексанолы могут существовать в виде двух конверсионных изомеров $1e3e \rightleftarrows 1a3a$, а в транс-конфигурации — также в виде пары конверсионных изомеров $1e3a \rightleftarrows 1a3e$. Конформации обычно определяются по взаимному положению наибольших заместителей, поэтому применительно к исследуемым в настоящей статье цис- и транс-метиловым эфирам 3-метилциклогексанолкарбоновых кислот указанные возможные инверсии конформаций имеют вид:

цис—1e3e ⇄ *цис*—1a3a

транс—1e3a ⇄ *транс*—1a3e

Осевые связи при циклогексановом кольце (CH и заместителей) обозначены на схемах сплошной линией, экваториальные — пунктиром. Между атомом водорода гидроксильной группы и атомом кислорода карбонильной группы естественно предположить образование внутримолекулярной водородной связи, обозначенной пунктиром.

Исследуемые цис- и транс-метиловые эфиры 3-метилциклогексанолкарбоновых кислот синтезированы нами ранее [1] по схеме:

Физические свойства полученных цис- и транс-метиловых эфиров 3-метилциклогексанолкарбоновых кислот приведены в таблице.

Как известно, в отношении цис-, транс-конфигураций 1,3-дизамещенных циклогексанов правило Ауэрса-Скита применимо в обращенной форме [2]. То же самое имеет место и в отношении исследуемых эфиров: цис-соединение имеет меньшую плотность и меньший показатель преломления, чем транс-соединение.

Таблица

Физические свойства цис-и транс-метиловых эфиров 3-метилциклогексанолкарбоновых кислот

Соединения	Т. кип. в °C (*p* в *мм* рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	*MR* найдено	*MR* вычислено
Цис-конфигурация	81—81,5 (6)	1,044	1,4556	44,75	44,74
Транс-конфигурация	85—85,5 (5)	1,055	1,4614	44,76	44,74

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры комбинационного рассеяния эфиров снимались в жидкой фазе на отечественном спектрографе ИСП-51 со средней камерой от возбуждающей синей линии 4358 Å ртутной лампы*

Цис-метиловый эфир 3-метилциклогексанолкарбоновой кислоты, Δν в *см*⁻¹: 188(1), 202(1), 213(2), 233(1), 247(1), 277(2*), 320(3*), 349(4**), 360(4**), 370(0), 382(4*), 393(4*), 430(2), 444(1), 486(0), 496(3*), 509(6*), 520(3*), 532(1), 545(0), 566(0), 708(4), 730(0), 744(3*), 754(3*), 762(0*), 774(8*), 781(4*), 786(1*), 816(4), 831(0), 847(1*), 858(5*), 892(1), 921(1), 932(1), 954(7), 968(7), 981(2), 996(1), 1009(2*), 1119(1*), 1029(2*), 1044(1), 1057(7*), 1072(2*), 1095(3), 1136(2), 1147(0), 1165(5* ш, дв), 1180(2*), 1194(0), 1216(3ш, дв), 1236(1), 1273(3*р), 1283(3* р), 1309(3), 1347(5*), 1361(5*), 1429(5**) 1440(6**), 1452(6**), 1465(5**), 1704(2*), 1719(1*), 1734(5*), 1743(2*), 2634(1), 2651(1), 2671(1), 2697(1), 2723(1), 2755(1), 2836(4*), 2848(4*), 2864(5*), 2898(5* дв), 2919(10*), 2928(10*), 2942(9*), 2962(9*), 3035(2ш), 3380—3540(3, полоса).

Транс-метиловый эфир 3-метилциклогексанолкарбоновой кислоты, Δν в *см*⁻¹ 164(0), 245(1), 258(3*), 269(3*), 280(2*), 348(4**), 361(4**), 384(1**), 400(1), 410(1* р), 418(5*), 427(5*), 436(2*), 472(1), 491(3), 505(3*), 519(4* дв), 564(5**), 573(5**), 593(5*), 605(5*), 629(1), 654(1), 745(1), 760(2*), 772(4*), 779(1*), 788(7*), 819(4), 853(2), 867(5), 891(1), 901(0), 921(5 дв), 949(3), 971(5*), 980(5*), 1038(1), 1061(8), 1084(1), 1104(2 дв), 1135(1*), 1150(1*), 1187(1*), 1215(5*), 1228(3*), 1264(5**), 1271(5**), 1313(5 дв), 1328(0), 1346(6*), 1352(6*), 1377(3*), 1432(3**), 1445(3**), 1457(7р**), 1465(7р**), 1702(0), 1717(2*), 1732(3*), 1741(5*), 2643(1), 2668(1), 2685(1), 2719(1), 2846(4*), 2870(5*), 2890(2*), 2922(9р*), 2934(9р*), 2950(10*), 2963(10*), 3031(2 ш), 3400—3530 (3, полоса).

В области частот пульсирующего колебания кольца в спектре первого соединения наиболее интенсивная линия — 774(8), в спектре второго соединения — 788(7). Это указывает на то, что первое соединение с более низкой частотой пульсирующего колебания кольца обладает действительно цис-конфигурацией, а второе — с более высокой частотой указанного колебания — транс-конфигурацией [3]. Каждая из этих частот присутствует в спектре другого вещества с ослабленной интенсивностью. Кроме того, с ослабленной интенсивностью в спектре цис-конфигурации присутствует частота 762(0) *см*⁻¹ [более интенсивная в спектре транс-соединения — 760(2) *см*⁻¹], а в спектре транс-конфигурации имеется также с ослабленной интенсивностью частота 779(1) *см*⁻¹ [более интенсивная в спектре цис-соединения 781(4)]. Отсюда можно сделать заключение, что собственно цис-конфигурация характеризуется частотами 774(8) и 781(4), а частоты 762(0) и 786(1) *см*⁻¹ относятся к примеси транс-конфигурации. Аналогично, в спектре транс-конфигурации частотами последней являются частоты 788(7) и 760(2) *см*⁻¹, а частоты 772(4) и 779(1) *см*⁻¹ относятся к примеси цис-конфигурации. Так как энергетически выгодным оказывается экваториальное положение наибольшего заместителя, то преимущественной конформацией для цис-конфигурации является конформация 1*е*3*е*; она характеризуется наиболее интенсивной частотой 774(8) *см*⁻¹ из двух частот пульсирующего колебания кольца; присутствующая в меньшем количестве конформация 1*а*3*а* характеризуется менее интенсивной частотой пульсирующего колебания кольца 781(4). Большее энергетическое напряжение конформации 1*а*3*а* сравнительно с 1*е*3*е* имеет следствием более высокую частоту пульсирующего колебания кольца в первой конформации сравнительно со второй. В транс-конфигурации по тем же причинам преимущественной конформацией является конформация 1*е*3*а* с интенсивной частотой пульсирующего колебания кольца 788(7); частота 760(2) *см*⁻¹ пульсирующего колебания кольца характеризует присутствующую в меньшем количестве конформацию 1*а*3*е*.

Данные о характеристических частотах колебаний карбонильной группы подтверждают изложенное выше. В спектрах каждой из конфигураций имеется по четыре

* Обозначения при интенсивностях: ш — широкая линия; р — резкая линия, дв — двойная линия; звездочками обозначены линии, расположенные на фоне, общем с соседними линиями, обозначенными тем же числом звездочек.

частоты в характеристической области частот связи C=O, две из этих частот — с ослабленной интенсивностью сравнительно с соответствующими частотами в другом спектре, что указывает на примесь в полученных веществах одной конфигурации в другой. Другие две частоты относятся к соответствующим двум конформационным изомерам, причем наиболее интенсивная частота характеризует преимущественную конформацию (1*e*3*e* в цис-конфигурации и 1*e*3*a* в транс-конфигурации), менее интенсивная — соответствующие конверсионные изомеры:

цис-1 *e* 3 *e*	1734 (5) *см*$^{-1}$	транс-1 *e* 3 *a*	1741 (5) *см*$^{-1}$
цис-1 *a* 3 *a*	1704 (2) *см*$^{-1}$	транс-1 *a* 3 *e*	1717 (2) *см*$^{-1}$

В согласии с предыдущими нашими исследованиями [3] частота колебания карбонильной группы и в данном случае у экваториального заместителя (в конформациях 1*e*3*e* и 1*e*3*a*) выше, чем у осевого (соответственно в конформациях 1*a*3*a* и 1*a*3*e*). Ослабленные по интенсивности частоты 1719 и 1743 *см*$^{-1}$ в спектре цис-конфигурации свидетельствуют о подмеси к ней транс-конфигурации, а ослабленные по интенсивности частоты 1702, 1732 *см*$^{-1}$ в спектре транс-конфигурации свидетельствуют о подмеси к ней цис-конфигурации.

Гидроксильная группа как в цис-, так и в транс-конфигурации образует внутримолекулярную водородную связь, признаком ее является сравнительно небольшая размытость частоты гидроксила в полоску и сравнительно небольшое смещение последней в сторону низких частот, она расположена примерно в области 3380—3540 *см*$^{-1}$. Так как в каждой из двух смесей гидроксил находится как в осевом, так и в экваториальном положениях, а кроме того, имеются подмеси эпимеров одной конфигурации в другой, то различие в характере полоски (ее структуры и положения в спектре) в зависимости от осевого и экваториального положения гидроксила в данном случае сглаживается. Однако в согласии с [3] эта полоска в спектрах транс-конформаций с преобладающими в их смеси осевыми гидроксилами все же несколько уже, чем в спектрах цис-конформаций с преобладающими в их смеси экваториальными гидроксилами.

ВЫВОДЫ

Исследованные цис- и транс-метиловые эфиры 3-метилциклогексанолкарбоновых кислот представляют собой смеси конверсионных изомеров 1*e*3*e* ⇄ 1*a*3*a* и 1*e*3*a* ⇄ 1*a*3*e* с преобладанием в первой конформации 1*e*3*e*, во второй 1*e*3*a*; кроме того, в каждой из двух этих смесей имеется подмесь одной в другой. Правило Ауэрса —Скита для полученных веществ обращено.

Институт горючих ископаемых
Академии наук СССР и
Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
30.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Ахрем и А. В. Камерницкий, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1958.
2. F. D. Rossini, K. S. Pitzer, Science **105**, 647 (1947).
3. М. И. Батуев, А. А. Ахрем, А. Д. Матвеева и И. Н. Назаров, Докл. АН СССР **117**, 423 (1957); Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 1389; М. И. Батуев, А. А. Ахрем, А. Д. Матвеева, А. В. Камерницкий и И. Н. Назаров, Докл. АН СССР, **120**, 779 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 3

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

О ПОЛУЧЕНИИ НОВЫХ КАРБОКСИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Глубокоуважаемый редактор!

Нами путем комбинированного окисления хлопковой целлюлозы получены препараты карбоксицеллюлозы с содержанием до 50,8% карбоксильных групп от веса оксицеллюлозы, что составляет 75% от теорет. для трикарбоксицеллюлозы (III). Определение положения карбоксильных групп в глюкозном звене показало наличие в данном продукте структур (I), (II) и (III) с преобладанием структуры (II).

Полученные препараты после промывки и сушки сохраняют волокнистую структуру. Они обладают по сравнению с дикарбоксицеллюлозой меньшей гигроскопичностью. Препараты имеют высокую обменную способность до 11,4 *мг-экв/г*. Известные до сих пор ионообменники из оксицеллюлоз имеют обменную способность ~5 *мг-экв/г*. Полученные карбоксицеллюлозы легко растворяются в разбавленных растворах щелочей.

Н. Я. Леншина, В. С. Иванова и В. И. Иванов

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
13.XII.1958

Глубокоуважаемый редактор!

Мы нашли, что ртутноорганические соединения способны в мягких условиях вступать в реакцию изотопного обмена следующего типа:

$$R_2\overset{203}{Hg} + R'_2Hg \rightleftarrows R_2Hg + R'_2\overset{203}{Hg}$$

В пиридине при 60° время полуобмена при реакции эквимолекулярных количеств дифенилртути с ди-*p*-хлорфенилртутью (концентрации веществ — 0,03 *моль/л*) составляет 3 час.

$$(C_6H_5)_2\overset{203}{Hg} + (ClC_6H_4)_2\,Hg \rightleftarrows (C_6H_5)_2Hg + (ClC_6H_4)_2\overset{203}{Hg}$$

Ди-*p*-хлорфенилртуть при комнатной температуре в ацетоновом растворе не вступает в реакцию изотопного обмена с меркур-бис-ацетальдегидом — веществом, имеющим весьма реакционноспособный атом ртути. Однако при взаимодействии дифенилртути, а также ди-*p*-анизилртути с меркур-бис-ацетальдегидом изотопное равновесие устанавливается в ацетоне при комнатной температуре практически мгновенно.

$$(C_6H_5)_2\overset{203}{Hg} + Hg\left(CH_2 - C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix}\right)_2 \rightleftarrows (C_2H_5)_2Hg + \overset{203}{Hg}\left(CH_2 - C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix}\right)_2$$

$$(CH_3OC_6H_4)_2\overset{203}{Hg} + Hg\left(CH_2-C\overset{O}{\underset{H}{\diagup\!\!\diagdown}}\right)_2 \rightleftarrows (CH_3OC_6H_4)_2Hg + \overset{203}{Hg}\left(CH_2-C\overset{O}{\underset{H}{\diagup\!\!\diagdown}}\right)_2.$$

В настоящее время мы не располагаем данными, которые позволили бы с определенностью судить о механизме открытой нами реакции изотопного обмена. Можно предполагать, что эта реакция не свободно радикальная, так как свободные радикалы не могут образоваться из ртутноорганических соединений в столь мягких условиях.

О. А. Реутов, Т. А. Смолина и Ху Хун-вэн

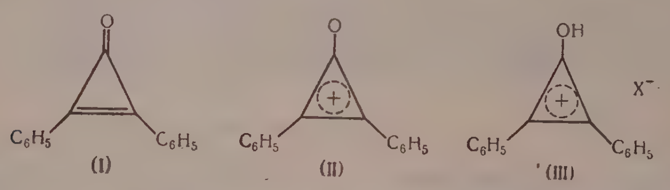
Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступило 17. XI. 1958

ДИФЕНИЛЦИКЛОПРОПЕНОН—ТРЕХЧЛЕННЫЙ АНАЛОГ ТРОПОНА

Глубокоуважаемый редактор!

Нами получен дифенилциклопропенон (I) (т. пл. 121°, $\lambda_{макс}$ 339 и 291 $m\mu$, вычислено для $C_{15}H_{10}O$%: С 87,36, Н 4, 88, *М* 206; найдено С 87,26, Н 4,96, *М* 205), являющийся первым описанным трехчленным непредельным кетоном. Несмотря на значительное угловое напряжение в цикле, I является стабильным веществом. Он образует 2,4-динитрофенилгидразон (т. пл. 248—249°); при гидрировании в спирте над Pt-чернью поглощает 2 моля H_2. В ИК-спектре(I) наблюдаются 2 интенсивные полосы поглощения в области 1600 и 1850 $см^{-1}$.



При пропускании HBr в бензольный раствор (I) образуется бромистоводородная соль (выделена в виде моногидрата, т. пл. 148,5—149,0°; вычислено для $C_{15}H_{13}O_2Br$%: С 59,03, Н 4,30, Br 26,19; найдено %: С 58,87; Н 4,37; Br 25,89), из которой при действии слабых оснований может быть регенерирован исходный кетон. Аналогичные соли образуются с HCl и HJ.

Солеобразующие свойства (I), а также его аномально высокий дипольный момент 5,08 D (определен Я. К. Сыркиным и А. Н. Шидловской) объясняются тенденцией циклопропенового кольца к образованию устойчивой ароматической системы циклопропенилия (II). При действии кислот I превращается в соли катиона дифенилоксициклопропенилия (III). Таким образом, производные циклопропенона являются аналогами тропона, в свойствах которого проявляется тенденция к образованию семичленной ароматической системы тропилия.

I получен действием дибромкарбена на дифенилацетилен (из бромоформа и трет. бутилата калия) с последующим гидролизом. Реакция эта является первым случаем взаимодействия дигалоидкарбенов с тройной связью. Продолжается изучение применимости этой реакции для получения других циклопропенонов.

М. Е. Вольпин, Ю. Д. Корешков и Д. Н. Курсанов

Институт элементоорганических соединений Академии наук СССР

Поступило 9. I. 1959

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 3

ХРОНИКА

СОВЕЩАНИЕ ПО КОНФОРМАЦИОННЫМ ПРЕДСТАВЛЕНИЯМ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Характерной особенностью настоящего периода развития органической химии, в особенности химии природных соединений, является заметное усиление внимания к пространственным факторам, стремление к установлению зависимости между реакционной способностью органического соединения и его пространственной конфигурацией. Учение о стереохимии органических соединений, основанное на тетраэдрической теории атома углерода, творцами которой являются Вант-Гофф и ле-Бель, получило свое дальнейшее развитие в теории напряжения Байера, модифицированной Заксом и Мором. Представления Закса и Мора о кресловидной (ванноообразной) форме циклогексана и его производных и неравноценности его водородных атомов, допущение свободного обращения при комнатной температуре жидких и газообразных монозамещенных производных циклогексана лежат в основе современных представлений о конформациях и конформационном анализе.

Применение кинетических и физических методов исследования, главным образом спектроскопических, позволило обнаружить на примере простейших алициклических соединений, типа дибромэтана, явление равновесной поворотной изомерии вокруг одинарной С—С-связи, что указывает на отсутствие полного свободного вращения вокруг С—С-связи и на наличие взаимодействия между взаимно несвязанными атомами и группами атомов в молекуле органического соединения. Поворотным изомерам, как известно, соответствует минимум потенциальной энергии и, в частности, один из минимумов на кривой потенциальной энергии. Эти представления, получившие экспериментальное подтверждение, начинают широко применяться в настоящее время в органической химии для решения ряда стереохимических задач, а также для установления связи между реакционной способностью и стереохимией органических соединений.

Однако представления о конформациях и конформационном анализе еще не окончательно сложились. В частности, еще нет единства в вопросе определения самого понятия «конформация» и др. Поэтому можно только приветствовать инициативу, проявленную Институтом органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР и учеными советами по проблемам: «Теория химического строения, кинетики и реакционной способности» и «Синтез и исследование природных и биологически важных соединений» по созыву первого совещания по конформационным представлениям в органической химии, которое состоялось в Москве в ИОХ АН СССР в период с 30 сентября по 2 октября 1958 г.

Открывая совещание, акад. Б. А. Казанский остановился на значении конформационных представлений для стереохимии; он подчеркнул, что, согласно Бартону, для характеристики органического соединения необходимо знать его строение в бутлеровском смысле, конфигурацию и конформацию, понимая под последней расположение всех атомов молекулы в пространстве с учетом взаимодействия тех из них, которые непосредственно не связаны друг с другом. Это понятие включает также более или менее энергетически неравноценные различные временные расположения атомов в молекуле, возникающие при свободном вращении вокруг простых С—С-связей. Казанский отметил, что целью настоящего совещания является выяснение состояния исследований в этой области, проводимых в нашей стране, и привлечение внимания советских химиков к вопросам стереохимии и конформационного анализа, так как в Советском Союзе работы в этой области проводятся еще не с достаточной интенсивностью по сравнению с тем, что имеет место за рубежом. Это совещание будет способствовать установлению большего взаимопонимания между физиками и химиками, работающими в этой области.

Затем с докладом на тему: «Конформации органических молекул и методы оценки их напряженности» выступил А. И. Китайгородский (ИНЭОС АН СССР, Москва). Докладчик определяет конформации как несколько из возможных пространственных расположений атомов, возникающих благодаря тепловому движению, выделяющихся минимальным значением потенциальной энергии. Понятие конформации включает также конденсированные ароматические системы, в которых благодаря взаимодействию валентно несвязанных атомов и изгибанию связей и валентных углов возможно возникновение конформационных изомеров. Энергетическую устойчивость конформаций предлагается оценивать как сумму энергии деформирования валентного угла от

его «нормального» значения и энергии сжатия валентно несвязанных атомов. Он указал пути экспериментального исследования этих взаимодействий.

Говоря о применении физических методов для решения структурных вопросов в химии, А. И. Китайгородский подчеркнул, что детальное распределение электронной плотности в молекуле физическими методами, к сожалению, установить пока нельзя. Речь может идти только о некотором грубом приближении.

Доклад на тему: «О связи между конфигурациями диалкилцикланов и их физическими свойствами» от имени Б. А. Казанского и своего сделал А. Л. Либерман (ИОХ АН СССР, Москва). Недавно было показано, что для 1,3-замещенных диалкилциклогексанов и диалкилциклопентанов правило Ауэрса — Скита обращено. Авторы доклада обнаружили новое отклонение от правила Ауэрса — Скита в ряду 1,4-дизамещенных циклогексанов. Это отклонение является функцией молекулярного веса 1,4-диалкилциклогексанов. Нарушение правила Ауэрса — Скита в этом ряду начинается с соединений, содержащих в молекуле 13 атомов углерода. В этом случае вопреки правилу низкокипящая форма имеет цис-конфигурацию и более высокие значения n_D^{20} и d_4^{20}. Поэтому, заключают авторы, при определении конфигурации замещенных циклогексанов нельзя основываться только на правиле Ауэрса — Скита.

Л. Д. Бергельсон (ИОХ АН СССР, Москва) от своего и Л. П. Баденковой имени выступил с сообщением на тему: «Конформации ациклических стереоизомеров и их поведение в реакциях SN2». Докладчики удачно применили понятие «реакционной конформации», впервые введенное Ньюменом, для оценки реакционной способности диастереоизомерных бромгидринов и дибромидов при их реакции с тиофенолятом натрия (реакция SN2). При этом различие в скоростях для диастереоизомеров в одних и тех же реакциях объясняется ими разностью в энергетическом барьере между исходными конформациями и «реакционной конформацией», выгодной для образования переходного комплекса.

М. В. Волькенштейн (ИВС АН СССР, Ленинград) выступил с докладом на тему: «Внутреннее вращение и поворотная изомерия в малых и больших молекулах». В своем докладе он остановился на связи между явлением поворотной изомерии и физическими свойствами малых и больших молекул. В качестве чувствительного и надежного метода обнаружения и исследования поворотной изомерии докладчик рекомендует изучение оптической активности. Он остановился также на применении теории поворотной изомерии к изучению свойств высокополимеров. Физические свойства полимеров определяются, по мнению докладчика, их термодинамической и кинетической гибкостью — условиями внутреннего вращения в полимерных цепях. Наличие поворотной изомерии в полимерах доказывается прямыми опытами, проведенными методом поляризационных инфракрасных спектров. Докладчик считает вредным введение в химию таких понятий, как конформация и конформационный анализ. Он считает, что существует явление поворотной изомерии и поэтому предлагает этот новый вид изомеров называть не конформациями, а поворотными изомерами.

Доклад на тему: «Внутреннее вращение и поворотная изомерия в полиизобутилене и полистироле» от имени Г. М. Бирштейна, Ю. А. Шаронова и своего сделал О. Б. Птицын (ИВС АН СССР, Ленинград). Доклад является дальнейшим развитием представлений М. В. Волькенштейна о том, что свойства полимерных цепей в растворе могут быть поняты, если рассматривать полимерную цепь как смесь поворотных изомеров. Поворотная изомерия в полимерных цепях определяет их размеры, дипольные моменты, оптическую анизотропию и т. д. В докладе развито положение о том, что мономерные единицы, на которые могут быть разбиты полимерные цепи типа ($—CH_2—$$—CR—$) или ($—CH_2—CHR—$), могут быть независимы в смысле внутреннего вращения.

Ю. А. Пентин (Москва) в своем докладе на тему: «Исследование поворотной изомерии галогенпроизводных углеводородов спектроскопическими методами» изложил результаты проведенного им исследования по изучению поворотной изомерии по колебательным спектрам, с учетом температурной зависимости относительных интенсивностей полос, принадлежащих различным поворотным изомерам. Этим методом были исследованы 1,2-дихлорэтан, 1,2-дибромэтан, хлористый пропил, бромистый пропил, 1,2-дибромпропан, бромистый бутил и бромистый изоамил.

С. Л. Маянц (ИНЭОС АН СССР, Москва) выступил с докладом на тему: «О некоторых применениях теории характеристических частот к исследованию конформаций». Он указал, что характеристические частоты являются, как правило, частотами колебаний, характеристичных для некоторой группы атомов. Если данная группа атомов расположена в различных конформациях различным образом, то соответствующие характеристические частоты также могут отличаться в этих конформациях. Приближенный расчет характеристических частот для различных конформаций позволяет ответить на некоторые вопросы, возникающие при исследовании конформаций.

М. М. Сущинский (ФИАН АН СССР, Москва) сделал доклад на тему: «Изучение поворотной изомерии парафинов при помощи колебательных спектров». Он указал, что экспериментальное изучение спектров КРС- и ИК-спектров парафинов позволило установить в жидкой фазе этих веществ наличие нескольких поворотных изомеров. Изменение интенсивностей линий в спектрах с температурой позволяет сделать заключение об относительной устойчивости различных изомеров и определить разность их энергий. Эти соображения были положены автором в основу при изучении конформаций в парафинах.

В. М. Татевский (МГУ, Москва) от имени Ю. А. Пентина, Е. Г. Трещовой, Х. Кеслер и своего сделал доклад на тему: «Поворотная изомерия и энергия образования углеводородов». В этом сообщении рассмотрены собственные экспериментальные данные авторов по изучению ИК-спектров ряда алканов и алкенов при комнатной и низкой (до —172°) температурах. Авторы впервые надежно установили факт четкого изменения в спектрах разветвленных алканов и алкенов при охлаждении, свидетельствующий о наличии поворотной изомерии. Исследование проводилось на примере 2,4-диметилпентана, 2,5-диметилгексана и 2-метилгептена-1.

Авторы показали, что резкие изменения в спектрах разветвленных алканов, соответствующие «вымораживанию» части поворотных изомеров, наблюдаются только при кристаллизации, но не при стекловании жидкостей. В докладе теоретически рассмотрен вопрос о связи явления поворотной изомерии вокруг С—С-связей и энергией образования молекул углеводородов из атомов.

Ю. А. Пентин в своем втором докладе, посвященном связи явления кристаллизации органических соединений с поворотной изомерией, остановился на интересном факте упрощения в спектрах, наблюдающемся при переходе от жидкого состояния к твердому (т. н. «вымораживание»), рассмотренном им в первом докладе и на непосредственной связи явления кристаллизации и поворотной изомерии.

Э. А. Мистрюков (ИОХ АН СССР, Москва) от имени Н. И. Швецова и своего выступил с докладом на тему: «Применение конформационных представлений для установления конформации изомерных 1,2,3- и 1,2,5-триметил-4-фенилпиперидолов».

Для выяснения зависимости между строением и анальгетической активностью эфиров 4-фенил-4-пиперидолов авторы исследовали конфигурации и конформации ряда замещенных 4-фенил-4-пиперидолов.

Д. В. Соколов (Институт химии АН КазССР, Алма-Ата) от имени Г. С. Литвиненко и К. И. Хлудневой и своего сделал доклад на тему: «Конформации стереоизомеров 2-метил-4-кетодекагидрохинолина и 2-метил-4-оксидекагидрохинолина и некоторых их производных». Авторы обнаружили интересную изомеризацию устойчивых транс-изомеров 2-метил-4-кетодекагидрохинолина в их неустойчивые цис-изомеры через стадию образования хлористоводородных солей. При этом им удалось выделить все четыре предсказываемые теорией изомеры этого кетона. Авторы изучили также восстановление стереоизомерных 2-метил-4-кетодекагидрохинолина и их производных и получили семь из восьми теоретически возможных рацематов 2-метил-4-оксидекагидрохинолина и показали, что анастетическая активность их бензойных эфиров зависит от конформации полученных соединений.

Три следующих доклада были посвящены применению положений конформационного анализа для установления конфигурации аддуктов диенового синтеза.

В. Ф. Кучеров (ИОХ АН СССР, Москва) сделал от имени Н. Я. Григорьевой и своего доклад на тему: «Применение принципов конформационного анализа для доказательства конфигурации изомеров 3-ацетоксициклогексан-1,2-дикарбоновых кислот», в котором изложил применение принципов транс-диаксиального отщепления (реакция SN2) и цис-лактонизации для доказательства конфигурации изомерных 3-ацетокси-Δ^4-циклогексен- и 3-ацетоксициклогексан-1,2-дикарбоновых кислот, полученных диеновым синтезом и последующим каталитическим гидрированием аддукта.

В. М. Андреев от имени В. Ф. Кучерова и своего сделал доклад на тему: «Синтез и конфигурация всех возможных геометрических изомеров 3,4-диметил-Δ^4-циклогексен- и 3,4-диметилциклогексан-1,2-дикарбоновых кислот». Авторы осуществили диеновую конденсацию транс-1,2-диметилбутадиена с малеиновым ангидридом и, применив термическую изомеризацию цис-цис-аддукта и щелочную изомеризацию соответствующих полуэфиров, выделили все четыре теоретически возможные стереоизомеры 3,4-диметил-Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты и доказали их конфигурацию. При каталитическом гидрировании этих кислот выделены все восемь теоретически возможных геометрических изомеров 3,4-диметилциклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты и установлена их конфигурация.

Г. М. Сегаль от имени В. Ф. Кучерова и своего сделал доклад на тему: «Стереохимия окисления Δ^4-окталинкарбоновых кислот». В докладе изложены результаты изучения стереохимии окисления аддукта диенового синтеза Δ^4-окталинкарбоновых кислот перуксусной кислотой и осмиевым ангидридом с учетом экранирующего влияния карбоксильных групп. Доказаны конфигурации образующихся изомеров путем стереоспецифических превращений, основанных на представлениях конформационного анализа.

А. А. Ахрем (ИОХ АН СССР, Москва) от имени А. В. Камерницкого, Г. В. Александровой, И. Н. Назарова и своего сделал доклад на тему: «Стереохимия некоторых реакций присоединения к кратным связям». В докладе изложены результаты изучения стереохимии реакций присоединения по карбонильной группе циклических кетонов и по двойной связи замещенных аллильных и виниловых спиртов, связанные с исследованиями авторов в области синтеза кортикостероидов и их аналогов. При этом было показано, что ацетиленовый и циангидринный синтезы, стереохимия которых зависит, главным образом от так называемого «полярного» фактора с 2-метил- и 3-метилциклогексанонами, протекают с преимущественным образованием конформаций, в которых вошедший радикал (C≡CH, CN) занимает аксиальное положение. Напротив,

гриньяровский синтез, стереохимия которого, главным образом зависит от стерического фактора (т. н. 1,3-взаимодействие), протекает с теми же кетонами таким образом, что при этом образуются преимущественные конформации с экваториальным положением вошедшего метила. Принимается, что эффективный объем $CH_3 > OH$. Показано также, что конфигурации эпимерной пары 1,3-диметилциклогексанолов, установленные Кюрдоглу на основании правила Ауэрса — Скита и скорости дегидратации, необходимо изменить на противоположные. Изучена стереохимия внутримолекулярной перегруппировки ацетатов дибромкетолов. Выделены при этом все четыре предсказываемые теорией рацемические цис-транс-эритро-трео-2-метил-1-оксициклогексилгликолевые кислоты и пять стереоизомерных цис-транс-эритро-трео-1-оксидекалилгликолевых кислот и установлена их конфигурация. Показано, что окисление цис- и транс-2-метил-1-винилциклогексанолов надуксусной кислотой протекает с преимущественным образованием α-окисей, имеющих эритроконфигурацию.

В докладе: «Конформации молекул стерически напряженных полипроизводных бензола», сделанном А. И. Китайгородским от имени Ю. Т. Стручкова, рассмотрен вопрос о возможных нарушениях идеальной конформации в полипроизводных бензола в результате наличия серьезных пространственных затруднений. На примере рядового хлорбромхлорбензола автор проиллюстрировал конкуренцию упругости валентного угла и упругости ван-дер-ваальсовых сфер атомов. Как оказалось, молекула дихлорбромбензола не является плоской и по своей конформации несколько напоминает форму кресла. В этой связи А. И. Китайгородский указал, что имеются случаи, когда бензольное кольцо деформируется настолько, что одна часть его по отношению к другой отклоняется на угол больший 30°. Китайгородский считает, что жесткость бензольного кольца представляет величину того же порядка, что и жесткость любой другой валентной связи.

Совещание прошло при высокой активности его участников. На некоторых заседаниях присутствовало до 300 человек. Докладчикам было задано много вопросов. Всего было зачитано 17 докладов (представлен 21 доклад). Многие доклады вызвали оживленное обсуждение.

Горячая дискуссия разгорелась при определении понятий конформация и конформационный анализ. Многие выступавшие, главным образом из числа физиков, придерживались точки зрения, что термин конформация не имеет права на существование и что без него вполне можно обойтись при помощи уже известного понятия конфигурация в сочетании с понятием поворотный изомер *. Другие выступавшие (главным образом химики) высказывали несколько иную точку зрения, считая, что понятие конформация шире понятия конфигурация и поворотный изомер и обозначает в отличие от поворотного изомера не только изомеры (конформации) с минимумом потенциальной энергии, но также и такие, которые обладают максимумом потенциальной энергии. Высказывались и другие точки зрения. Нам кажется, что следующее определение конформации, близкое к тому, которое дано Даубеном, Питцером, Физером, Ньюменом и Хюккелем, в значительной мере сближает противоположные точки зрения, выявленные в ходе дискуссии. Под предпочтительной или преимущественной конформацией понимают любое способное к самостоятельному существованию пространственное размещение атомов в молекуле, которое может быть получено путем вращения вокруг простой связи и обладающее минимумом потенциальной энергии. При этом всегда нужно иметь в виду равновесную изомерию (конверсию) поворотных изомеров и возможность образования энергетически менее выгодных конформаций в особых случаях взаимодействия несвязанных атомов (взаимодействие диполей, водородная связь, реакционная конформация и др.). В жестких системах (тритерпеноиды, стероиды, дифеновые кислоты и др.), где возможно раздельное существование конформаций, там это понятие совпадает с понятием конфигурации. В дискуссии по этому вопросу приняли участие: Б. А. Казанский, С. Н. Данилов, В. М. Татевский, М. В. Волькенштейн, А. И. Китайгородский, А. Л. Либерман, Л. Д. Бергельсон, М. Г. Гоникберг, В. Ф. Кучеров, А. А. Ахрем и др. Совещание рекомендовало участникам дискуссии высказаться по этому вопросу на страницах химических журналов.

По зачитанным докладам выступило более 50 человек. *А.А. Ахрем*

ОБЩИЕ СОБРАНИЯ ОТДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК АКАДЕМИИ НАУК СССР 23 ОКТЯБРЯ И 27—28 НОЯБРЯ 1958 г.

23 октября 1958 г. под председательством академика Н. Н. Семенова состоялось общее собрание Отделения химических наук, на котором с докладом на тему «Исследования в области химии теллура» выступила член-корр. АН СССР А. В. Новоселова. Докладчик сообщил о возросшем в последние годы интересе к теллуру ввиду ценных полупроводниковых свойств как самого теллура, так и многих теллуридов. Для получения чистого теллура были применены: а) возгонка в вакууме; б) возгонка в водороде; в) термическая диссоциация теллуристого водо-

* Понятие «поворотный изомер» было впервые в 1942 г. введено в физику И. В. Обреимовым.

рода; г) химическая очистка. При однократной возгонке технического теллура в вакууме происходит отделение от большинства примесей. Однако этим методом нельзя освободиться от примесей, давление пара которых близко к давлению пара теллура.

Докладчиком при помощи радиоактивных изотопов было проведено исследование поведения примесей селена, железа и галогена. Ввиду того, что при возгонке и при дистилляции селен и теллур конденсируются совместно, необходима химическая очистка теллура от селена. Содержание примеси железа в теллуре после одной возгонки уменьшается приблизительно в 580 раз. Ввиду несовпадения температурных зон конденсации теллура и бромидов, за одну возгонку содержание брома в теллуре может быть снижено приблизительно в 400 раз. Технический теллур содержит значительное количество двуокиси теллура и примеси многих металлов, которые находятся в нем частично в виде теллуридов, частично в виде окислов. Докладчиком была исследована зависимость давления пара от температуры: у твердого теллура, двуокиси теллура и теллуридов свинца, цинка, кадмия, а также у селенидов цинка, кадмия и свинца. Ввиду того, что теллур обладает значительно более высоким давлением пара, чем указанные примеси (в 100 и более раз), при возгонке теллура эти примеси должны накапливаться в остатке. Наиболее летучим оказался теллурид свинца, в связи с чем после первой возгонки теллур обычно содержит примесь свинца. Для получения теллура высокой чистоты (более 99,99%) необходимо, чтобы возгонке предшествовала химическая очистка. Отделение теллура от селена оказалось возможным произвести, воспользовавшись большим различием в давлении пара их двуокисей, а также путем осаждения двуокиси теллура из солянокислого раствора; селен при этом остается в растворе. После двукратного переосаждения двуокиси теллура в ней остается менее 0,0002% селена. Некоторые примеси, например медь и свинец, удается отделить в виде плохо растворимых теллуридов. После химической очистки и возгонки получен теллур, содержащий, по данным спектрального анализа, следы Si, Na, Mg, Ca.

Докладчиком были проведены также исследования некоторых теллуридов. В системе ванадий — теллур обнаружены 2 фазы переменного состава: α-фаза в интервале от 20 до 43 атом. % Te и β-фаза в интервале от 45 до 52 атом. % Te. Кроме того, в системе V—Te имеется соединение VTe_2 и, возможно, V_2Te_3. β-фаза представляет собой соединение VTe, образующее твердые растворы с компонентами. Соединения ванадия с теллуром обладают высокой электропроводностью и малой термоэлектродвижущей силой, что характерно для интерметаллических соединений.

В системе Ta—Te найдено соединение $TaTe_3$ и две фазы (α и β) переменного состава. α-Фаза представляет собой соединение TaTe, образующее твердый раствор с компонентами, а β-фаза—твердый раствор, одна из границ которого отвечает составу $TaTe_2$. Системы Ta — Te и Nb — Te, как сообщил докладчик, на основании предварительных данных, сходны как по составу соединений, так и по их свойствам благодаря близости атомных радиусов и величин электроотрицательностей ниобия и тантала. Имеющиеся в литературе данные и проведенные докладчиком и его сотрудниками исследования показывают, что в теллуридах переходных металлов в зависимости от величин электроотрицательностей элементов связи могут быть металлического и ковалентно-ионного характера. А. В. Новоселовой были заданы многочисленные вопросы.

Кандидат физ.-мат. наук М. А. Порай-Кошиц выступил с докладом на тему: «Стереохимия комплексных соединений двувалентного никеля». Принято считать, сказал докладчик, что в парамагнитных комплексных соединениях двувалентный никель может иметь как октаэдрическое окружение (с $4s4p^3\ 4d^2$ — гибридизацией связей), так и тетраэдрическую координацию (с $4s4p^3$ — гибридизацией). Прямые рентгеноструктурные исследования, проведенные в Институте общей и неорганической химии АН СССР и МГУ, отвергают вторую из этих конфигураций для обычных (нециклических) комплексов никеля. Установлено, что во всех исследованных комплексных соединениях типа $NiA_4X_2[NiPy_4Cl_2), NiPy_4Br_2$, $NiPy_4(NCS)_2$, $Ni(NH_3)_4(NO_2)_2$, $Ni(NH_3)_4(NCS)_2$, $Ni(NH_2OH)_4Cl_2]$ кислотные остатки входят во внутреннюю сферу комплекса (в отличие от аналогичных соединений Pt и Pd). Все родано-аммиачные соединения никеля, выпадающие из раствора при различных концентрациях, по характеру строения являются комплексными шестикоординационными соединениями.

Анализ кристаллических структур $Ni(NH_3)_4(NCS)_2$, $Ni(NH_3)_3(NCS)_2$, $NH_4[Ni(NH_3)_3(NCS)_3]$, $(NH_4)_2\ [Ni(NH_3)_2(NCS)_4]H_2O$ позволяет наметить общие кристаллохимические закономерности в ряду родано-аммиачных соединений. На примерах $NiPy_2Cl_2$, а также $Ni(H_2O)_2Cl_2$, $Ni[SC(NH_2)_3]_2(NCS)_2$ (литературные данные) показано, что в соединениях типа NiA_2X_2 осуществляются цепочечные структурные мотивы (с октаэдрической координацией вокруг атомов никеля). Были рассмотрены общие черты и различия строения цепочечных структур типа MeA_2X_2 для различных переходных металлов (Mn, Fe, Co, Ni, Cu). Косвенные доводы в пользу тетраэдрического строения парамагнитных комплексов никеля, основанные на рентгеноспектральных, диэлектрических и магнитных данных, которые приводятся различными авторами, по мнению докладчика, нельзя считать убедительными. В случае циклических (внутрикомплексных) соединений тетраэдрическая конфигурация, видимо, не исключена, но ясных доказательств такого строения не имеется. Комплексные соединения двувалентного кобальта могут иметь как октаэдрическое, так и тетраэдрическое строение. Изоморфизм соединения Ni^{II} и Co^{II} является внешним признаком октаэдрической координации. В прениях по докладу выступили: члены-корр. АН СССР Г. Б. Бокий и С. З. Рогинский.

Доктор химических наук М. Г. Гоникберг сделал доклад на тему: «Применение высокого давления для изучения переходного состояния и механизма реакций». Теоретической основой работ докладчика по применению высокого давления для изучения переходного состояния является уравнение Эванса и Поляни, характеризующее зависимость константы скорости реакции от давления: $\left(\frac{\partial \ln k}{\partial P}\right) = -\frac{\Delta v^{\neq}}{RT}$, где $\Delta v^{\neq}$ — изменение при образовании одного моля активированных комплексов из реагирующих веществ. Согласно этому уравнению, константы скорости реакций, включающие химическое взаимодействие двух или большего числа частиц, должны возрастать с повышением давления, что подтверждается экспериментальными данными.

При реакциях в растворах $\Delta v^{\neq} = \Delta_1 v^{\neq} + \Delta_2 v^{\neq}$, где $\Delta_1 v^{\neq}$ — изменение объема самих реагирующих частиц при образовании активированного комплекса; $\Delta_2 v^{\neq}$ — изменение объема растворителя, сопровождающее образование этого комплекса. Сопоставление влияния давления на скорость реакции в различных растворителях, в сочетании с измерениями плотности и электропроводности растворов, дает возможность оценить степень участия растворителя в активированном комплексе. В проведенном докладчиком исследовании взаимодействия пиридина с йодистым этилом при давлениях до 3000 *атм* было найдено, что давление по-разному ускоряет реакцию в различных растворителях. Было показано, что в реакциях Меншуткина активированный комплекс сольватирован во много раз слабее, чем ионы продукта реакции. Приближенная оценка приводит к заключению, что в активированном комплексе в изученной реакции участвует не больше двух молекул растворителя.

При изучении изотопного обмена йодистого н. пропила с ионом J^{131} найдено, что влияние давления на скорость этой реакции в разных растворителях различается не только по величине эффекта, но и по знаку. Сопоставление наблюденных эффектов давления с данными о сжатии, сопровождающем растворение KJ в тех же растворителях, позволяет заключить, что в изученной реакции активированный комплекс сольватирован несколько меньше, чем вступающий в реакцию ион. Таким образом, применение высокого давления позволяет оценить полярность переходного состояния. Изучение кинетики реакции при высоких давлениях, сказал докладчик, дает возможность охарактеризовать пространственную затрудненность реакции по величине сжатия, возникающего между валентно несвязанными атомами при образовании переходного состояния. Полученные экспериментальные данные позволяют заключить, что пространственно затрудненные реакции весьма значительно ускоряются давлением. Тетраметилэтилен при 23 000 *атм* и 300° нацело полимеризуется за 3 часа, причем средний молекулярный вес образующегося полимера отвечает пентамеру. При давлении 200 *атм* и той же температуре полимеризация протекает за 50 час. всего на 20%; при этом образуется смесь димеров. Изомерные диметилбутены, двойная связь которых не экранирована, полимеризуются значительно легче, чем тетраметилэтилен. Тетрахлорэтилен не полимеризуется в присутствии и в отсутствие перекисей даже при 30 000 *атм* и 200°. При более высоких температурах это соединение претерпевает пространственно затрудненные термические превращения, ускоряющиеся давлением. Основные продукты реакции — гексахлорбутадиен-1,3 и гексахлорэтан.

Докладчиком предложена радикально-цепная схема этого процесса, включающая образование радикалов $\dot{C}_2Cl_3$ и $\dot{C}_2Cl_5$ при взаимодействии двух молекул тетрахлорэтилена. Вывод о том, что высокое давление благоприятствует протеканию пространственно затрудненных реакций, был подтвержден при сопоставлении моделей переходного состояния в реакциях Меншуткина с данными о влиянии давления на скорость этих реакций (в одном и том же растворителе). Рассчитанные по этим моделям величины сжатия при образовании переходного состояния из различных третичных аминов и галоидалкилов находятся в согласии с наблюдаемым ускорением этих реакций при увеличении давления. Таким образом, применение высокого давления в химических исследованиях открывает новые перспективы для изучения переходного состояния и механизма реакций. В прениях по докладу выступили члены-корр. АН СССР С. З. Рогинский, Б. В. Дерягин, О. А. Реутов, доктора химических наук М. И. Темкин и А. И. Китайгородский.

27—28 ноября 1958 г. на общем собрании Отделения под председательством акад. А. П. Виноградова с докладом на тему: «Свойства низкозамещенных азотнокислых эфиров целлюлозы и их растворов» выступили член-корр. АН СССР Н. И. Никитин и канд. техн. наук Г. А. Петропавловский.

Докладчики указали, что в ряде предшествующих работ с низкозамещенными эфирами (ксантогенаты, оксиэтилцеллюлоза, метил- и карбоксиметилцеллюлоза) было установлено влияние слабой этерификации целлюлозных волокон и последующего сильного набухания в щелочи при низких температурах — на ослабление межмолекулярных связей в целлюлозе. В результате этого ослабления упомянутые низкозамещенные эфиры начинают обнаруживать много общих физико-химических свойств: увеличение гигроскопичности, набухания, гидролизуемости и растворимости в щелочах, а также повышенную реакционную способность. Это позволило предположить, что и другие низкозамещенные эфиры целлюлозы, например азотнокислые, будут обнаруживать подобные же свойства. При очень малых степенях этерификации их оказалось возможным перевести в раствор 4—6%-ного едкого натра, пользуясь методом охлаждения и

замораживания. Проведенные докладчиками опыты показали, что к щелочному растворению способны лишь эфиры, содержащие от 0,5 до 2% азота. Степень замещения (γ) их составляет от 5 до 25.

Подобные волокнистые эфиры получаются при обработке хлопковой целлюлозы смесями серной и азотной кислот (H_2SO_4 30—35%; HNO_3 32% и воды 33—38%) при температуре 10°. Степень полимеризации их составляет от 300 до 750. Исследованные азотнокислые эфиры целлюлозы не являются в заметной степени окисленными продуктами, так как содержание в них карбоксильных и альдегидных групп не отличается от содержания этих групп в исходной целлюлозе. Вязкость 4—6%-ных растворов азотнокислых эфиров целлюлозы в 4—6%-ном едком натре быстро уменьшается в первые часы хранения растворов, а затем падает во времени более медленно, асимптотически. Это падение вязкости было сопоставлено с изменением степени полимеризации целлюлозы и содержанием азота в ней. Вязкие 4—6%-ные щелочные растворы азотнокислых эфиров образуют прочные пленки с очень низким содержанием азота, имеющие значительную механическую прочность, превосходящую прочность целлофана. Гигроскопичность и водопоглощение пленок близки к таким же свойствам целлофана. Коагуляция растворов при получении пленок осуществлялась или водой или 10%-ным раствором сульфата аммония. В последнем случае получались денитрированные пленки. Получение достаточно прочных пленок оказалось возможным при стоянии щелочных растворов не более 24 час., что открывает возможность их практического использования. В прениях по докладу выступили: член-корр. С. Н. Данилов, доктор хим. наук Ю. П. Голова и др.

Доктор хим. наук Г. В. Самсонов доложил на тему: «Специфическая сорбция ионов органических веществ». Одной из особенностей сорбции ионов органических соединений ионитами, сказал докладчик, является способность пористых ионитов поглощать исключительно большие количества ионов органических веществ. Так, например, один грамм некоторых катионитов поглощает более грамма антибиотиков тетрациклина, ауреомицина, террамицина и стрептомицина. Регулирование степени пористости ионитов (их степени набухания) может быть осуществлено при синтезе полимерных сорбентов путем введения определенного количества сшивающих агентов.

Синтез слабо набухающих ионообменных смол, не способных поглощать определенные ионы органических веществ, открывает возможность для создания метода разделения ионов по их размерам. Использование этого принципа в производственных условиях дало возможность создать эффективный ионообменный метод получения химически чистого стрептомицина. Термодинамический анализ явления обмена ионов на набухающих ионитах позволяет оценить изменение избирательности сорбции ионов на ионитах, обладающих различной степенью набухания. Понижение избирательности сорбции ионов органических веществ при увеличении степени набухания ионитов совместно с эффектом молекулярных (или ионитовых) сил приводит к образованию максимума на кривой зависимости сорбции ионов к степени набухания ионитов. В соответствии с этим наилучшая сорбируемость ионов ионообменными смолами проявляется при использовании сорбентов с некоторой средней величиной коэффициента набухания.

Сорбция диполярных ионов (цвиттерионов) протекает по механизму, резко отличному от механизма сорбции ионов, несущих один заряд или одноименные заряды. Сорбция на катионитах в водородной форме происходит с изменением степени ионизации цвиттериона. Сорбционное взаимодействие цвиттерионов с солевыми формами катионитов сочетает элементы электростатического притяжения и отталкивания. В связи с этим докладчик отмечает ряд особенностей при изучении влияния состава растворителей, ионной силы раствора, а также строения цвиттерионов на их сорбируемость ионообменными смолами. В частности, анализ явлений сорбции аминокислот, полипептидов и белков катионитами позволяет оценить расстановку концевых групп в глобулах белков. Дополнительное взаимодействие ионов органических веществ с сорбентами проявляется при поглощении антибиотиков группы тетрациклина и пенициллина ионообменными смолами. Так, ионы пенициллина в сорбированном состоянии образуют дополнительные водородные связи с рядом расположенными анионами. Использование ионообменных смол со строго регулируемым расположением функциональных групп позволяет решить проблему избирательного поглощения катионов стрептомицина и анионов пенициллина из растворов, содержащих большое количество посторонних веществ. Особенно успешным здесь оказывается применение ионитов с пониженной обменной емкостью. Докладчику были заданы многочисленные вопросы.

Доктор физ.-мат. наук М. В. Волькенштейн сделал доклад на тему: «Проблема статистической физики полимерных цепей».

Докладчик указал, что исследование основных физических характеристик макромолекул, их размеров, дипольных моментов, оптической анизотропии и связанных с ними свойств блочных полимеров — упругости, двойного лучепреломления, инфракрасного дихроизма и т. д. — требует развития статистической теории полимерных цепей. Существенная задача состоит в определении влияния строения цепей, в частности, их стереоизомерии, на указанные свойства.

Докладчиком и его сотрудниками разработан общий метод статистического расчета свойств макромолекул, основанный на применении поворотно-изомерной модели. Согласно этой модели, непосредственно подтверждаемой опытом, при внутреннем вра-

щении вокруг каждого из звеньев полимерной цепи возникают выделенные положения, энергетически неэквивалентные. Метод позволяет рассчитать характеристики макромолекул с учетом корреляции конформаций соседних мономеров. Метод был с успехом применен к расчету размеров, дипольных моментов и оптических анизотропий ряда полимеров, в том числе стереорегулярных. Параметры, необходимые для расчета, берутся из опытных данных по структуре макромолекул в кристаллических полимерах. При этом используются свойства симметрии макромолекул. Докладчиком проведены давшие хорошее согласие с опытом расчеты для полиизобутилена, полистирола и его производных, для ряда сополимеров полистирола и полипарахлорстирола. Модель применена также для построения поворотно-изомерной теории растяжения полимеров. Согласно этой теории, механизм растяжения полимеров состоит в перераспределении поворотных изомеров вдоль цепи и в переходе свернутых изомеров в более вытянутые. Тем самым, механизм растяжения полимера является не только энтропическим, но и энергетическим. Это подтверждается экспериментальными данными. Так, исследование поляризационных инфракрасных спектров гуттаперчи, проведенное в лаборатории докладчика, показало, что свернутая конформация полимера переходит в вытянутую при растяжении. Эта же модель позволяет объяснить механизм плавления кристаллических полимеров. Дальнейшее развитие статистической физики полимерных цепей, сказал докладчик, связано с учетом объемных эффектов и межмолекулярного взаимодействия. Роль последнего может быть рассмотрена на основе представлений о пачечном строении аморфных полимеров, развиваемых В. А. Каргиным. Здесь докладчику представляется весьма плодотворной аналогия между полимерами и ферромагнетиками, между пачками и доменами. Частичный учет пачечного строения, проведенный М. В. Волькенштейном, позволил объяснить расхождение между «газовой» сеточной теорией упругости каучука и опытом. На смену «газовой» теории каучука должна придти подлинная теория конденсированного состояния блочных полимеров. В прениях по докладу выступили доктор хим. наук В. И. Иванов, члены-корр. АН СССР, Б. В. Дерягин и В. Г. Левич.

Доктор физ.-мат. наук В. Н. Цветков сделал доклад на тему: «Межмолекулярное взаимодействие и форма макромолекул в растворах».

Докладчик указал, что физическая теория строения цепных молекул полимера позволяет связать геометрические и механические свойства (размеры, форму и гибкость) молекулярных цепей с такими атомными постоянными, как длина валентных связей, величина валентных углов межу ними и потенциалы, тормозящие вращение атомных групп вокруг связей (близкодействие, скелетные эффекты). Экспериментально размеры и форма макромолекул определяются из изучения их свойств в растворах, где кроме близкодействия существенную, а иногда и решающую роль играют эффекты межмолекулярного (конечные концентрации) и внутримолекулярного (дальнодействие, осмотические или объемные эффекты) взаимодействия. Поэтому, сказал докладчик, для сопоставления данных теории и эксперимента необходимо иметь возможность количественного учета влияния указанных взаимодействий на свойства изучаемых молекул. Роль межмолекулярных взаимодействий может быть выяснена изучением концентрационной зависимости соответствующих свойств, а исключение их — переходом в область весьма разбавленных растворов. Эффекты внутримолекулярного взаимодействия для полимеров —неэлектролитов—можно регулировать, а иногда и исключать соответствующим выбором растворителя. Одним из непосредственных методов определения размеров макромолекул может служить изучение их диффузии в растворах, однако наибольшим затруднением в применении этого метода является большая концентрационная зависимость скорости диффузии полимера в растворе. Метод поляризационного интерферометра, обладающий большой чувствительностью, позволяет резко снизить концентрации исследуемых растворов (до тысячных процента), что дает возможность, говорит докладчик, непосредственно определять дифференциальный коэффициент диффузии и тщательно изучить концентрационную зависимость в широкой области концентрации. Исследование диффузии растворов полистирола показывает, что концентрационная зависимость коэффициента диффузии в области не слишком малых концентраций находится в согласии с концентрационной зависимостью светорассеяния и осмотического давления. Однако в области малых концентраций в концентрационной кривой диффузии обнаружен горизонтальный участок, который не объясняется существующими теориями. Сравнение интегрального и дифференциального коэффициентов диффузии приводит к согласию данных теории и опыта.

Применение «идеального» растворителя в системе полибутилметакрилат — изопропиловый спирт позволяет компенсировать эффекты дальнедействия, оценить их роль в концентрационной зависимости диффузии и определить невозмущенные размеры молекул. Измерение коэффициентов диффузии в разбавленных растворах фракций ряда полимеров позволяет установить эмпирическую константу, использование которой дает возможность определения средних статистических длин молекул, непосредственно из одного измерения коэффициента поступательной диффузии. Докладчиком показано, что совместное определение характеристической вязкости и диффузии позволяет определить молекулярный вес фракции. В прениях по докладу выступили член-корр. АН СССР Б. В. Дерягин, доктора наук М. В. Волькенштейн и А. И. Китайгородский.

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

CONTENTS

SHORT COMMUNICATIONS

LETTERS TO THE EDITOR

CHRONICLE

Поправка

В № 1 журнала на стр. 180 подпись к фигуре следует читать так: «Коэффициенты полимеризации: для $(CH_3)_3MCH = CH_2$ (*1*); для $(CH_3)_3MCH_2-CH = CH_2$ (*2*); *3* — скорость присоединения родана».

Цена 15 руб.

О КОНКУРСАХ

НА СОИСКАНИЕ ИМЕННЫХ ПРЕМИЙ АН СССР

Отделение химических наук АН СССР сообщает, что в 1959 г. будут проведены конкурсы на соискание следующих премий АН СССР:

1. Премия им. С. В. Лебедева — в размере 20.000 руб., присуждается советским ученым за лучшие научные работы в области химии и технологии высокомолекулярных соединений и синтетического каучука.

2. Премия им. В. Г. Хлопина — в размере 20.000 руб., присуждается советским ученым за лучшие работы в области радиохимии.

Работы на соискание премий могут представляться научными обществами, научно-исследовательскими институтами, высшими учебными заведениями, ведомствами, общественными организациями и отдельными гражданами СССР.

На соискание именных премий могут представляться только опубликованные (изданные) работы.

Работы представляются в Отделение химических наук Академии наук СССР (Москва, В—71, Ленинский проспект, 14) с надписью «На соискание премии имени С. В. Лебедева (В. Г. Хлопина)» в 3-х экземплярах. При этом обязательно представление автореферата на работу в объеме не больше 1/4 авт. листа и кратких биографических сведений о кандидате на премию с перечнем его основных научных работ и изобретений.

Срок представления работ — до 15 сентября 1959 г.

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
АКАДЕМИИ НАУК СССР

